

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Reacción de superficie de metales (Pb, Sn, Fe) con soluciones
acuosas de tiourea**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Nuria Vallve Roig

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS - SECCION DE QUIMICAS

" Reacción de superficie de metales (Pb, Sn, Fe)
con soluciones acuosas de tiourea "

M E M O R I A

que para aspirar al grado de Doctor en Ciencias
presenta

NURIA VALLVE BOIG

Instituto de Química Física "Rocasolano"

Madrid, Septiembre 1.965

El trabajo objeto de la presente Memoria ha sido realizado en el Instituto de Química Física - "Romano-Luque" durante los cursos 1963-64 y 1964-65, bajo la dirección del Investigador del mismo Dr. D. Luis Arizmendi Espuñes, a quien me complace en expresar mi más sincero agradecimiento, así como a la Dirección del Instituto y a las Secciones de Radioquímica y Química Física de Superficies, Talleres de Electrónica, Electricidad y Mecánica, por las facilidades que me han sido dispensadas en el curso de la investigación.

Igualmente deseo hacer constar mi gratitud a la Comisaría General de Protección Escolar y Asistencia Social por la concesión de una beca para la realización de estos estudios.

Nuria Vallvé Ruiz

INDICE GENERAL

	<u>PAGINA</u>
I. <u>INTRODUCCION</u>	1
a) <u>Interés y antecedentes del estudio</u>	1
b) <u>Las superficies metálicas y su preparación</u>	4
c) <u>Las películas de reacción y sus métodos de medida</u>	5
d) <u>Cinética y mecanismo de las reacciones</u>	6
e) <u>Objetivos del estudio</u>	15
II. <u>LA REACCION CON EL PLOMO</u>	16
1. <u>TECNICA Y METODO EXPERIMENTAL</u>	18
1.1 <u>Preparación del metal</u>	18
1.2 <u>Preparación de las disoluciones</u>	20
1.3 <u>Realización de los experimentos</u>	23
1.4 <u>Medida de los depósitos formados</u> ,	24
1.5 <u>Observación microscópica</u>	26
2. <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	27
2.1 <u>Cinética de la reacción e influencia de la tempe-</u> <u>ratura</u>	27
2.2 <u>Influencia del oxígeno disuelto</u>	32
2.3 <u>Influencia de la concentración</u>	36
2.3.1 <u>En ausencia de aire</u>	36
2.3.2 <u>En presencia de aire</u>	40
2.4 <u>Apariencia microscópica de los depósitos</u>	40

	<u>PAGINA</u>
3. ELABORACION E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS	46
3.1 <u>Influencia de la temperatura</u>	46
3.2 <u>Influencia del oxígeno disuelto</u>	52
3.3 <u>Influencia de la concentración</u>	57
3.3.1 <u>En ausencia de aire</u>	57
3.3.2 <u>En presencia de aire</u>	61
3.4 <u>Resumen</u>	67
 III. <u>LA REACCION CON EL ESTAÑO</u>	 69
1. TECNICA Y METODO EXPERIMENTAL	73
1.1 <u>Preparación del metal</u>	73
1.2 <u>Preparación de las disoluciones</u>	75
2. RESULTADOS EXPERIMENTALES	77
2.1 <u>Cinética de la reacción e influencia de la tempe- ratura</u>	77
2.2 <u>Influencia del oxígeno disuelto</u>	80
2.3 <u>Influencia de la concentración</u>	83
2.3.1 <u>En ausencia de aire</u>	83
2.3.2 <u>En presencia de aire</u>	83
2.4 <u>Apariencia microscópica de los depósitos</u>	86
3. ELABORACION E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS .	91
3.1 <u>Influencia de la temperatura</u>	91
3.2 <u>Influencia del oxígeno disuelto</u>	94
3.3 <u>Influencia de la concentración</u>	97
3.3.1 <u>En ausencia de aire</u>	97
3.3.2 <u>En presencia de aire</u>	101
3.4 <u>Resumen</u>	106

	<u>PAGINA</u>
IV. <u>LA REACCION CON EL HIERRO</u>	109
1. TECNICA Y METODO EXPERIMENTAL	113
1.1 <u>Preparación del metal</u>	113
1.2 <u>Preparación de las disoluciones</u>	114
1.3 <u>Realización de los experimentos, medida de los depósitos y su observación microscópica</u>	116
2. RESULTADOS EXPERIMENTALES	117
2.1 <u>Cinética de la reacción e influencia de la temperatura</u>	117
2.2 <u>Influencia del oxígeno disuelto</u>	119
2.3 <u>Influencia de la concentración</u>	120
2.3.1 <u>En ausencia de aire</u>	120
2.3.2 <u>En presencia de aire</u>	126
2.4 <u>Apariencia microscópica de los depósitos</u> . . .	130
3. ELABORACION E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS	134
3.1 <u>Influencia de la temperatura</u>	134
3.2 <u>Influencia del oxígeno disuelto</u>	135
3.3 <u>Influencia de la concentración</u>	138
3.3.1 <u>En ausencia de aire.</u>	138
3.3.2 <u>En presencia de aire</u>	140
3.4 <u>Resumen</u>	144
V. <u>DISCUSION</u>	147
VI <u>CONCLUSIONES.</u>	163

BIBLIOGRAFIA

Indice de figuras y fotografías

Indice de tablas

Indice de expresiones.

I. INTRODUCCION

a) Interés y antecedentes del estudio

Los trabajos, cuyos resultados y discusión se van a exponer en los capítulos siguientes de esta Memoria, constituyen una faceta particular del estudio de las reacciones de superficie entre metales y sustancias capaces de reaccionar con ellos, ya que tienen lugar con soluciones acuosas a temperaturas relativamente bajas, en contraste con la mayoría de los que figuran en la bibliografía que se refieren a la acción de gases y vapores a temperaturas elevadas.

Este tipo de investigación está muy relacionado con el problema de la corrosión, por cuanto se trata realmente de estudiar, desde el punto de vista fisicoquímico, los comienzos de dicho fenómeno. Por otro lado, considera el carácter inhibitor de la polarización que posee la tiourea, que confiere a este compuesto y sus derivados utilidad técnica como mejoradores de los recubrimientos electrolíticos. En tercer lugar, estas investigaciones se encuentran relacionadas con la química del estado sólido, puesto que las películas formadas en la reacción pertenecen a distintos tipos de semiconductores y las cinéticas y mecanismos que se proponen tienen en cuenta no sólo la conductividad de estos materiales sino el tipo de defectos que determina su magnitud.

En los metales, como en todos los sólidos, la reacción con un agente externo sea gas o líquido, comienza forzosamente en su superficie. Lo que sucede después depende en gran manera de como tiene lugar su comienzo, sirviendo ello en muchos casos para predecir el comportamiento de un metal o aleación con el transcurso del tiempo, en las diferentes condiciones de temperatura, atmósfera, etc. De ahí el gran interés de este tipo de reacciones. La aplicación de sus resultados es muy amplia, pues los problemas con que están relacionados van desde el transporte de líquidos y gases combustibles por tuberías metálicas hasta la fabricación de envases inocuos para las conservas alimenticias, pasando por cada una de las ramas de la industria que uno pueda recordar.

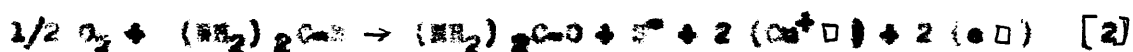
El carácter muy complejo de los estudios que se van a exponer creemos que justifica la necesidad de una introducción amplia, sin la cual quizás quedarían oscuros puntos interesantes para la interpretación y discusión de los resultados y se perderían en borradores observaciones y datos valiosos para la continuidad de estas líneas de trabajo.

En el Instituto de Química Física "Económico" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas se viene realizando, desde hace doce años, una serie de trabajos de investigación sobre sulfuración y fosforación de superficies metálicas. En este campo, illepis y colaboradores (1), al estudiar la reacción de soluciones acuosas de tiorrea frente a cobre suponen que, por analogía con lo que sucede con vapor de azufre (2), H_2S (3) y H_2S_2 (4) (5), tiene lugar la formación de Cu_2S por difusión de iones Cu^+ a través de vacantes catiónicas (6)



en que las notaciones $(Cu^+ \square)$ y $(e \square)$ indican respectivamente vacantes catiónicas y defectos de electrones, siendo la conductividad del Cu_2S formado casi enteramente electrónica debido a su composición no estequiométrica (7) (8); estableciéndose así dos hipótesis para el mecanismo. En la primera de ellas, se considera que la tiourea en soluciones de pH algo superior a 7 da lugar a iones SH^- y NH_4^+ , simultáneamente con su descomposición en SCN^- y NH_4^+ , según han demostrado Shaw y Walker (9), siendo los iones SH^- los responsables de la sulfuración de la superficie del cobre.

En una segunda alternativa (1), presentan la hipótesis de que en la interfase externa tiene lugar la reacción



que da lugar a los iones S^{2-} que reaccionan con el cobre. Al considerar la influencia del aire en esta reacción (10), encuentran que en su ausencia la velocidad de reacción casi se anula, creyendo confirmada por ello la segunda hipótesis enunciada. Posteriormente, al estudiar la reacción con soluciones de metiltiourea (11) suponen que el oxígeno toma previamente los electrones del metal para pasar a O^{2-} , que al reaccionar con la metiltiourea deja libres los iones S^{2-} que actúan sobre el metal.

Finalmente, en su estudio de la reacción con dimetiltiourea (12), formulan el esquema del mecanismo, según los siguientes pasos: 1) Adsorción de oxígeno y tiomoléculas en la superficie; 2) Ionización del oxígeno adsorbido; 3) Formación de iones S^{2-} y 4) Difusión de iones Cu^+ hacia el exterior. Y consideran que a medida que crece el depósito tiene lugar la adsorción de moléculas en la superficie externa del sulfuro formado que, por ser semiconductor tipo-p, proporciona los electrones necesarios al oxígeno quimisorbido, excluyéndose al mismo tiempo en el depósito una pequeña cantidad de tiourea sin oxidar.

Por otro lado, los citados autores (1), al estudiar la interacción con platino encuentran depósitos cuyo orden de magnitud les permite suponer la formación sobre la superficie del metal de una monocapa de azufre quimisorbido, cuyo mecanismo interpretan mediante la teoría de Cabrera y Mott (13), con lo que llegan a ajustar sus resultados a una Ley logarítmica inversa.

b) Las superficies metálicas y su preparación

La superficie de un metal constituye en general una singularidad del mismo, puesto que en ella las uniones poseen distinto valor, las redes cristalinas quedan interrumpidas, las impurezas adoptan ciertas distribuciones y en ella se manifiestan también los extremos de las dislocaciones, dando lugar a dos de los tipos de defectos más importantes. Como simplificación, una superficie real puede imaginarse formada por la sucesión de cubos elementales (15) (16), de tal forma que existan escalones, capas sin completar, esquinas a falta de cubos, etc., dando lugar a la existencia de sitios con distinta actividad.

En relación con lo anterior resulta interesante el concepto de tensión superficial de las superficies metálicas o energía libre de superficie, según los distintos autores (17), que viene definida por

$$\gamma = E - T\sigma + p\gamma \quad [3]$$

en que E es la energía superficial por unidad de área, σ la entropía de superficie y γ un volumen superficial por unidad de área, es decir una longitud. Por otro lado, la energía libre de superficie varía con la orientación, siendo función del ángulo ϕ con respecto al plano de índices más bajo, lo que determina que los granos que aparecen en la superficie metálica muestran distinto comportamiento cuantitativo respecto a la adsorción, quimisorción, reacción y nucleación y creci-

niento de gérmenes, como ha sido puesto de manifiesto en los trabajos de Binard y otros autores (18) (19) (20).

Con estas ideas las superficies pueden ser consideradas en sentido general como un defecto de la red de los metales (21), disponiéndose recientemente de una serie de medios muy finos para la determinación de su topografía (22).

Por otro lado, si bien no es asequible trabajar con superficies perfectas (14), sí es posible disponer de superficies metálicas en condiciones de reproducibilidad. Ahora bien, el mejor medio para conseguir tales condiciones consiste en el pulido electroquímico de las superficies metálicas, por cuyo motivo ha sido adoptado como norma general en los trabajos que se describen en capítulos sucesivos de esta memoria. Sin embargo, este tratamiento necesita partir de superficies con rugosidades inferiores a las 10μ , para lo que se dispone de los abrasivos adecuados (23). A pesar del tiempo transcurrido desde los primeros estudios de Jaquet (24) todavía no está claro el mecanismo por el que tiene lugar el pulido electroquímico, si bien se ha observado que va siempre acompañado de la formación en el ánodo (muestra a pulir) de una película muy viscosa, punto de vista no aceptado completamente por Boar (25) y Evans (26).

c) Las películas de reacción y sus métodos de medida

La reacción entre la superficie de un metal y un agente externo puede dar lugar a productos solubles, en cuyo caso la magnitud a medir es la pérdida de peso o de espesor del metal o la cantidad de éste que pasa a la solución, o bien a depósitos insolubles y adherentes, como en nuestro caso, y habrá de medirse el incremento del

depósito o el espesor de la película formada o la disminución de concentración en la solución empleada. Los resultados suelen expresarse en μg del elemento incorporado por cm^2 o en l , si se conoce la composición de la película de reacción.

Para la medida de los depósitos existen diferentes métodos, como el gravimétrico, que en la actualidad permite efectuar medidas con una gran precisión y sensibilidad (27); el colorimétrico, basado en la observación de la secuencia de colores que tiene lugar con el incremento de espesor de la película formada (28) (29); el conductométrico que mide la variación de conductividad de un hilo metálico con la disminución de su diámetro; mientras que el método electrostático tiene su fundamento en la medida de la cantidad de electricidad necesaria para reducir un depósito previamente formado. El método utilizado preferentemente por nosotros es el de trazadores radiactivos (30) (31) (32), que permite medir pesos de depósitos del orden de la décima de μg .

d) Cinética y mecanismo de las reacciones

Antes de exponer los fines que se pretenden con el presente estudio, deseáramos poner en evidencia que en su aspecto fundamental los fenómenos que tienen lugar en el comienzo de la corrosión de metales obedecen a leyes cinéticas sencillas (33) (34) (35) (36) (37), deducidas correctamente de consideraciones atómicas y electroquímicas, comprobadas por su obediencia a la Ley de Faraday y con escaso número de constantes que, en general, poseen significado físico. Las principales leyes cinéticas aludidas son:

Ley logarítmica directa

$$\Delta = k_1 \ln (k_2 t + 1) \quad [4]$$

que se cumple en mecanismos cuyo paso determinante de la velocidad de reacción es la transferencia de electrones a través de la película formada. Tiene lugar para depósitos muy pequeños, sin película inicial y a temperaturas bajas. De acuerdo con la mecánica ondulatoria (38) una pequeña parte de los electrones que inciden en una barrera de potencial puede atravesarla mediante "efecto túnel" hasta para espesores de unos 30 Å.

Ley parabólica

$$\Delta^2 = k_d t \quad [5]$$

que tiene lugar en mecanismos determinados por la difusión de material a través de películas de naturaleza coherente y de espesores superiores a los 1000 Å. Wagner (37) sugirió que la difusión en películas de óxido o sulfuro puede interpretarse en general como emigración de iones y electrones, bien hacia el exterior si se trata de cationes o hacia el interior si se trata de aniones, siendo siempre hacia afuera el paso de electrones y despreciable el transporte de átomos neutros.

Ley lineal

$$\Delta = k_r t \quad [6]$$

determinada por las reacciones en las interfaces interna (metal - película) o externa (película - solución), tiene lugar a temperaturas relativamente altas, con películas porosas o que presentan fisuras y que poseen espesores grandes (mayores de 10.000 Å).

Ley cuadrática

$$\frac{\Delta^2}{k_d} + \frac{\Delta}{k_r} = t \quad [7]$$

en que ambos procesos de difusión o de reacción en las interfaces pueden ser determinantes de la reacción en conjunto. Una justificación teórica de esta ley ha sido expuesta por Cabrera (36).

Ley acelerada sencilla

$$\Delta = k_n t^3 \quad [8]$$

que da cuenta de los mecanismos de nucleación y crecimiento en que los gérmenes aparecen simultáneamente en un tiempo $t = 0$, sobre los puntos activos preexistentes que, de acuerdo con Cabrera (39), pueden ser dislocaciones. La validez de esta Ley, que fué deducida por Evans (40) (41) a partir de consideraciones teóricas, ha sido confirmada recientemente en nuestro laboratorio (42) para la reacción del fosfeto de tricresilo con hierro.

La probabilidad de que en la práctica se presente una u otra de las leyes enunciadas depende de varios factores, como son el metal, estado inicial de su superficie, textura del depósito, temperatura y concentración impurezas, presencia y tipo de impurezas en el metal, - clase de disolvente, etc. Sin embargo, los valores relativos de la concentración o temperatura pueden dar un orden aproximado de aparición de estas leyes, en la forma expresada por Kubackowski (43), aunque la presencia del agua como disolvente ocasiona un desplazamiento hacia valores más bajos de las dos variables consideradas. La secuencia de aparición, avalada por la experiencia e la oxidación de muchos metales y por la propia naturaleza de los fenómenos es

Ley logarítmica \rightarrow parabólica \rightarrow cuadrática \rightarrow lineal \rightarrow acelerada [9]
sin que sea fácil estimar a priori la influencia del oxígeno.

La estructura cristalina del depósito viene afectada, en determinadas circunstancias, por la del metal sustrato confiriendo a la película de reacción características de adhesión y cohesión que dificultan el progreso de la reacción. Por otro lado, la conocida regla de Pilling y Bedworth (44), que predice el tipo de película a partir de las relaciones volumen molar - volumen atómico, ha mostrado poseer tantas excepciones, que sólo ha de tenerse en cuenta a falta de otros argumentos

más seguros. En la Tabla I se han reunido los datos más interesantes relativos a los metales objeto de nuestro estudio, así como al níquel y cobre cuyos resultados tendremos en cuenta.

Para la interpretación de los resultados y la elaboración de hipótesis tiene suma importancia el conocimiento del carácter semiconductor de los óxidos y sulfuros que forman las películas de reacción. La conductividad eléctrica de los compuestos inorgánicos (52) varía en el amplio intervalo entre 10^{-16} y $10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Mientras los conductores metálicos poseen valores de $\kappa > 10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, los conductores iónicos y aisladores tienen valores inferiores a $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, pudiendo llegar a 10^{-16} . La conductividad de los semiconductores, entre los que se encuentran la mayoría de los óxidos y sulfuros, suele ser tanto electrónica como iónica estando comprendida entre $10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La interpretación de la conductividad iónica se debe a Frenkel y a Schottky (53), mientras que Segner (54) postuló dos modelos. En el primero de ellos la red cristalina presenta huecos de cationes compensados eléctricamente con un número suficiente de cationes de mayor valencia del mismo metal (semiconductores tipo-p), para mantener la neutralidad eléctrica, teniendo lugar el movimiento de electrones por intercambio entre los cationes de distinta valencia. El segundo modelo se basa en un exceso de cationes y de electrones que se sitúan ambos en posiciones intersticiales (semiconductores tipo-n). En la Tabla II se han recogido los datos disponibles correspondientes a los compuestos más directamente relacionados con nuestros estudios, pudiendo verse que la conducción tipo-p viene favorecida cuando existe la posibilidad de que los cationes alcancen un estado de valencia superior, mientras que en caso contrario aparece semiconducción tipo-n.

Algunos semiconductores (52) se presentan como anfóteros, al admitir grandes variaciones en su estequiometría, como es el caso del

1

NOTA: Los valores que para el PbS y el SnS figuran entre parentesis son distancias intermoleculares divididas por dos.

TABLA II. Carácter semiconductor de los óxidos y sulfuros

Compuesto	Tipo	Ref*	Conductividad $\chi (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	Temperatura (°C)	Ref*
PbO	tipo-p	(55)	$3,9 \times 10^{-8}$	384	(56)
PbS	anfótero	"	38 - 83	18	(90)
"	"	"	$\sim 10^3$	70-100	(57)
"	"	"	8 - 76 (Δ)	-	(55)
" (x)	-	"	$1,1 \times 10^{-4}$	25	"
SnO	tipo-p	(86)	$1,5 \times 10^{-4}$	785	(56)
SnS	tipo-p	(55)	$\sim 10^{-4}$	60	(81)
SnS	-	(81)	0,3	-	-
FeO	tipo-p	(55)	-	-	-
FeS	tipo-p	"	$2,6 \times 10^3$	350	(56)
NiO	tipo-p	"	$\sim 10^{-10}$	80	(57)
"	tipo-p	"	$1,5 \times 10^{-4}$	590	(56)
NiS	tipo-p	"	-	-	-
Cu ₂ O	tipo-p	"	-	-	-
Cu ₂ S	tipo-p	"	-	-	-
PbO ₂	tipo-n	"	$1,1 \times 10^{-4}$	0	(56)
SnO ₂	tipo-n	"	-	-	-
Fe ₂ O ₃	tipo-n	"	$1,6 \times 10^{-4}$	570	(56)
Fe ₃ O ₄	-	-	$2,1 \times 10^{-4}$	125	"
FeS ₂	anfótero	(55)	-	-	-
CuO	intrínseco	"	$4,7 \times 10^{-7}$	12,2	(56)
"	"	"	$2,8 \times 10^{-4}$	265	"

(x) estequiométrico

(Δ) el valor 76 corresponde a exceso de Pb y el valor 8 a exceso de S

sulfuro de plomo, en que la conductividad posee un valor menor de 7×10^{-1} cm⁻¹ cuando existe exceso de plomo y un valor mayor de 8 cuando el exceso es en azufre.

Por otro lado, la energía libre standard, ΔG° , proporciona una medida de la afinidad química de cada metal por el oxígeno y el azufre, consignándose en la Tabla III los valores encontrados en la bibliografía, junto con los correspondientes calores de formación, descomposición y disociación, cuyos valores dan una idea de la estabilidad de los distintos compuestos.

En la Tabla IV se resumen las principales características estructurales y energéticas del oxígeno y el azufre, junto con las propiedades de aquellos tipos de enlaces más interesantes desde nuestro punto de vista.

TABLA III. Características energéticas de los óxidos y sulfuros

Compuesto	Energía libre standard (25°) ΔG°	Calor de formación (25°) ΔH° (Kcal/mol)	Calor de descomposición (Kcal/mol)	Energía de disociación (Kcal/mol)
PbO	90,1 (59)	104,0 (59)	104,8	94
PbO ₂	(52,3)	(66,1)	24,0	-
PbS	(22,2)	(22,5)	-	75
SnO	(1,5)	(68,4)	136,8	132
SnO ₂	124,3 (59)	138,8 (59)	138,7	110
SnS	(19,7)	(18,6)	-	-
FeO	117,5 (59)	127,6 (59)	126,5	92
Fe ₂ O ₃	(177,1) (59)	(196,5)	109,3	-
FeS	23,3 (59)	23,1 (59)	-	-
NiO	101,2 (59)	114,6 (59)	115,0	99
NiS	(17,5)	(20,8)	-	-
Cu ₂ O	70,0 (59)	80,8 (59)	80	113
CuO	30,4	(35,0)	68,4	-
Cu ₂ S	(20,6)	(19,0)	-	-
CuS	(11,7)	(11,6)	-	-
Refs:	(58)	(58)	(49)	(60)
NOTA: Los valores que aparecen entre paréntesis corresponden a la formación de 1 mol del compuesto, el resto a la formación de 1 mol de O ₂ .				

TABLA IV. Características estructurales y energéticas de los no metales

Átomos y enlaces	Distancia internu- clear	Radio		Volumen atómico	Energía de enlace (Kcal/mol)	Energía de diso- ciación
		covalente	iónico			
O	-	0,72	1,40	14,0	-	-
O=O (O ₂)	1,21	0,66	-	-	96	117,2
O-O	-	-	-	-	32,2	-
C=O	-	-	-	-	174	-
S	-	1,02	1,84	15,5	-	-
S=S (S ₂)	1,90	0,94	-	-	118,3(60)	102
S-S	-	1,04	-	-	50,9	102
S-H	-	-	-	-	81,1	-
C-S	-	-	-	-	114	-
C-S	-	-	-	-	62	-
Refs:	(60)	(62)	(61)	(61)	(62)	(60)

e) Objetivos del estudio

Las consideraciones de interés, tanto fundamental como aplicado y los resultados indicados en páginas anteriores nos indujeron a proseguir estos estudios de reacciones entre superficies metálicas y soluciones acuosas de tiouraa, extendiéndolos a otros metales de interés. Con este objeto se seleccionó el hierro, tanto por su importancia técnica como porque siendo metal de transición como el níquel, se encuentra en el mismo periodo y próximo al cobre, ya estudiado. El plomo y el estaño se eligieron precisamente por estar alejados de los anteriores en la clasificación periódica y por pertenecer sus compuestos, en general, a un tipo distinto de semiconductores.

De acuerdo con lo anterior, se tratará por un lado de establecer el tipo de ley cinética y mecanismo que, para cada metal, se obtenga en las distintas condiciones de temperatura, concentración y presencia de aire, relacionándolo con el tipo de semiconductor a que pertenezca el compuesto formado y se intentará encontrar correlaciones entre los parámetros obtenidos para cada uno de los metales estudiados y aquellas propiedades periódicas con que sea lógico encontrar una dependencia.

II. LA REACCIÓN CON EL PLOMO

La reacción de sulfuración del plomo ha sido muy poco estudiada, especialmente en su aspecto fundamental. Los trabajos que aparecen en la bibliografía se refieren principalmente a la corrosión de tuberías de plomo por agua que contienen sulfhídrico en presencia de bicarbonatos. En este sentido Mommeling (63) encuentra que la acción tiene lugar por picado, debido a presentarse tres zonas de distinto potencial electroquímico, plomo sin atacar, plomo recubierto de una capa de carbonato y sulfuro de plomo, teniendo las dos primeras potenciales más nobles, mientras que el sulfuro actúa como conductor metálico con conductividad electrónica alta. El depósito presenta zonas negras de PbS y zonas blancas de carbonato básico (64) habiéndose observado que la presencia en el agua de suficiente bicarbonato cálcico evita la formación del picado.

Por otro lado, J.E. Wagner (65) estudia la difusión de ^{210}Pb en monocristales de sulfuro de plomo encontrando una dependencia de aquella con la estequiometría y los agentes de adición ; - mientras que Prim (66) al estudiar la reacción entre plomo y azufre fundido, en el intervalo $175-300^{\circ}C$, observa que el fenómeno de formación de PbS viene determinada por la reacción en la interfase externa y no por la difusión, encontrando una cinética de tipo lineal con una energía de activación de $11,7 \pm 0,4$ Kcal/mol y una dependencia con la temperatura de $k = 4,1 \times 10^3 \cdot e^{-\frac{11,700}{RT}}$.

Respecto a la oxidación del plomo, la mayoría de los autores (67) estudia la que tiene lugar en estado fundido, encontrando con el aumento de temperatura sucesivas cinéticas parabólicas que corresponden a capas de óxido de distinta composición. La oxidación por debajo del punto de fusión ha sido estudiada por Aglaore y Cole (68) que obtienen una ley de tipo parabólico, determinada por la difusión de oxígeno plomo o iones oxígeno a través de una capa coherente de óxido de plomo.

En un trabajo muy extenso, Heap (69) estudia el ataque del plomo por el oxígeno disuelto en el agua, en ausencia y presencia de anhídrido carbónico. Sin embargo, este trabajo va encaminado principalmente a estudiar el carácter potable de las aguas, por lo que sus resultados son poco rigurosos. Por el contrario, es interesante desde el punto de vista teórico el diagrama de equilibrio de los óxidos de plomo confeccionado por Delaunay, Pourbaix y van Rysselberghe (70).

1. TÉCNICA Y MÉTODO EXPERIMENTAL

La técnica experimental montada en los primeros trabajos realizados en este laboratorio (30) (71), que ha ido evolucionando con el desarrollo de las líneas de trabajo (31) (32), consiste en esencia en agitar, mediante un dispositivo mecánico, los discos metálicos en el seno de las disoluciones de reacción contenidas en vasijas de vidrio, cuyo diseño permite efectuar a voluntad los experimentos en presencia o ausencia de aire y, merced a baños termostáticos con los adecuados reguladores, a la temperatura elegida con un límite de error de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

1.1 Preparación del metal

El plomo utilizado en este trabajo, que procede de la casa Quimipur, de una pureza mayor del 99,97%, fué sometido a análisis espectrográfico en el C./R.I.M. mostrando como principales impurezas arsénico y antimonio en cantidades inferiores al 0,01%. Presenta también trazas de bismuto y plata.

Las láminas originales de 0,5 mmx de espesor se troquelaron para obtener discos de 25 mm de diámetro, haciéndoles después una perforación de 0,12 mmx de diámetro junto al borde con objeto de sujetarlos a un hilo de platino para facilitar su manejo. A continuación se sometieron a desbastado y pulido mecánico mediante una pulidora vibratoria tipo Nashon N 14, después de lo cual fueron desengrasados con benceno y sumergidos posteriormente en acetona y agua destilada.

Después de estas operaciones se efectuó su pulido electroquímico, utilizando el método propuesto por Tagart (72) al que fué preciso introducir diversas modificaciones que se describen.

Debido a su carácter explosivo, la preparación del baño de pulido ha de hacerse cuidadosamente: En un vaso de precipitado de 2 litros, sumergido en un baño de hielo fundente, se ponen 20 ml de agua a los que se añaden lentamente, mediante un embudo de decantación, 630 ml de anhídrido acético, agitando la mezcla durante la operación con un agitador de vidrio. A continuación, por medio de otro embudo de decantación, se dejan gotear muy lentamente 350 ml de ácido perclórico de densidad 1,61 (50%). Todas estas operaciones se efectúan detrás de una protección de tela metálica.

La célula que se utilizó para el pulido es un vaso de vidrio de 400 cm³, en el que se ponen 250 ml del baño perclórico-acético antes preparado. Con esta cantidad se pueden efectuar de 15 a 18 operaciones sucesivas de pulido.

Sobre el plato de un agitador magnético se coloca un cristizador, de unos 11 cm de diámetro, que contiene hielo fundente. En su interior se coloca el vaso que contiene el baño en el que se ha sumergido un pequeño isán en forma de barra, recubierto de vidrio (no puede utilizarse plástico). La agitación debe ser moderada para no destruir la película que se forma sobre el disco.

Como ánodo actúa el propio disco de plomo que se va a pulir, sujeto verticalmente con un hilo de platino que sirve también para la conexión con el circuito eléctrico. Como cátodo se utiliza un cilindro de plomo de 2 cm de ancho y 7 cm de diámetro que encaja en las paredes del vaso.

Las condiciones de pulido utilizadas por nosotros son:

Tensión	: 10-20 V.
Densidad de corriente	: 18-40 A/cm ²
Temperatura	: 15°C
Tiempo total	: 10-15 seg.

Resulta muy conveniente efectuar un par de lavados del ánodo con agua en el transcurso del pulido, para lo que nos debe desconectarse aquél antes de ser sacado del baño (han de tomarse las necesarias precauciones para evitar un cortocircuito). La realización del pulido se efectúa, como la preparación del baño, detrás de una protección de tela metálica.

Se utiliza un circuito en serie en la forma indicada en la figura 1, en que se consignan los valores de la tensión de entrada y de la resistencia variable intercalada, empleándose un voltímetro con escala 0-50 V_x y un amperímetro de 0-5A.

1.2 Preparación de las disoluciones

La tiourea -³⁵S utilizada en estos trabajos procede del Radiochemical Centre, Amersham, Inglaterra. La primera partida utilizada tenía según la especificación de dicho Centro un peso de 100,5 mg y una radiactividad total de 6,0 mCi. La segunda, tenía un peso de 19 mg y una actividad total de 5,5 mCi.

De la primera se tomaron 99,3 mg que se disolvieron en agua destilada hasta un volumen de 25 ml (disolución[#] T). Por otro lado, en un matras de 100 cm³ se puso una pequeña cantidad de agua destilada en la que se disolvieron 96 mg de tiourea recristalizada. A esta disolución se añadió 1 ml de la disolución[#] T y se completó con agua destilada hasta el total de 100 ml (disolución[#] T₁).

De la segunda partida se tomaron 16,0 mg, que se disolvieron en agua, añadiéndose además 83,9 mg de tiourea recristalizada, y se completó con agua destilada hasta 25 ml (disolución[#] T'). Como en la vez anterior, en un matras de 100 cm³ se disolvieron 96 mg de tiourea en una

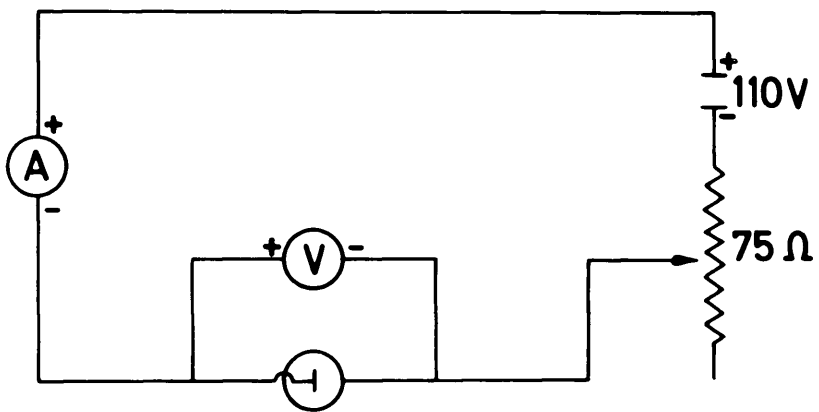


Figura 1

pequeña cantidad de agua destilada, se añadió 1 ml de la disolución ^{22}Tl y se completó con agua destilado hasta 100 ml, obteniéndose así la disolución $^{22}\text{Tl}_1$.

Teniendo en cuenta que las especificaciones que con el material activo incluye el citado Centro expendedor son sólo aproximadas y que es necesario para nuestros trabajos conocer con precisión las actividades específicas de las disoluciones, es imprescindible efectuar un calibrado en nuestro sistema de conteo. Con este objeto se tomaron partes alícuotas de 1 ml de cada una de las disoluciones $^{22}\text{Tl}_1$ y $^{22}\text{Tl}_2$ que contenidas en casoletas de vidrio, de 23 mm de diámetro interno y 7 mm de profundidad, se sometieron a conteo de radiactividad en nuestro dispositivo de medida (71) el tiempo necesario para obtener un número total de cuentas (impulsos) de alrededor de 10.000.

Las actividades encontradas (cuentas por minuto) se sometieron sucesivamente a las correspondientes correcciones (73) de coincidencia, fondo, desintegración y patrón, con lo que se obtuvieron los valores que, teniendo en cuenta una eficacia de conteo de 0,0425 (17), proporcionan las características que aparecen en la tabla V, para las disoluciones ^{22}Tl y $^{22}\text{Tl}_1$.

TABLE V

Disolución	Peso (mg)	Volumen (ml)	Actividad		Actividad específica	
			Observada (c/m) / ml	Absoluta (mc)	mc/g	mc/ml
^{22}Tl	100	100	2.680	0,14 ₅	1,4 ₅	$1,1 \times 10^2$
$^{22}\text{Tl}_1$	99,9	25	-	3,4 ₃	3,4 ₃	$2,7 \times 10^3$
$^{22}\text{Tl}_2$	100	100	4.500	0,24 ₄	2,4 ₄	$1,9 \times 10^2$
$^{22}\text{Tl}_3$	99,3	25	-	6,10 ₀	61,0 ₀	$4,6 \times 10^3$

A partir de las disoluciones ^{231}Pa y ^{231}Th con las adecuadas diluciones, se prepararon las distintas disoluciones de reacción (30 ml cada una) utilizadas en este trabajo, cuyas características figuran en la tabla VI y cuyas actividades específicas se ajustan a la reactividad que era de esperar en las distintas condiciones de los experimentos.

Tabla VI

Concentración (H)	Peso de titulares (mg/30ml)	Actividad específica		Relación $\mu\text{g de S/cm}^2$ cts/min
		$\mu\text{C/ml}$	(cts/min) / ml	
$0,6 \times 10^{-4}$	1,5	0,011	$1,95 \times 10^3$	$2,2 \times 10^{-3}$
$1,3 \times 10^{-3}$	3,01	0,011	$1,95 \times 10^3$	$4,4 \times 10^{-3}$
$5,3 \times 10^{-3}$	12	0,048	$8,59 \times 10^3$	$4,0 \times 10^{-3}$
$7,9 \times 10^{-3}$	18,1	0,049	$8,65 \times 10^3$	$5,5 \times 10^{-3}$
$4,0 \times 10^{-2}$	91	0,048	$8,59 \times 10^3$	$1,0 \times 10^{-2}$
$9,0 \times 10^{-2}$	205	0,058	$1,73 \times 10^4$	$1,4 \times 10^{-2}$
0,14	320	0,048	$8,59 \times 10^3$	0,11
0,22	511	0,048	$8,59 \times 10^3$	0,17

1.3 Realización de los experimentos

En los trabajos cuyos resultados se expondrán en esta Memoria se efectuaron dos clases de experimentos; en ausencia y en presencia de aire, requiriéndose en cada caso un tipo distinto de vasija de reacción. Ambos han sido descritos en un trabajo anterior (74). Aunque en el mismo se describe un experimento en ausencia de aire, debido a que en el presente

estudio se han introducido modificaciones a fin de aumentar la reproducibilidad de los resultados, parece interesante insistir en su explicación.

Preparada la disolución de reacción, se toma de la misma una muestra de 1 ml, que se mide en el contador a efectos de control. A continuación se hace burbotear nitrógeno a través de la disolución (~ 150 burbujas/minuto) durante diez minutos. Pasado este tiempo se sumerge la vasija en el agua del baño termostático, haciendo pasar de nuevo nitrógeno en las mismas condiciones anteriores.

El tiempo empleado en esta segunda operación se aprovecha para efectuar el pulido electroquímico del disco de plomo, que desde el vaso de lavado con agua destilada, se pasa a la vasija de reacción haciéndose pasar de nuevo nitrógeno durante diez minutos sobre la superficie de la disolución, para evacuar el aire que haya podido entrar durante la colocación del disco; se ajusta la perita de goma atornillada por el hilo de platino al tapón de la vasija, poniendo inmediatamente en marcha el motor de agitación y regulándose el peso de nitrógeno que se mantiene en el curso del experimento.

Transcurrido el tiempo seleccionado para la reacción, se para el motor de agitación, se separa el disco con el hilo de platino y se lava rápidamente con agua destilada a la misma temperatura del experimento. A continuación se seca con acetona y se mide por ambas caras en el contador.

1.4 Medida de los depósitos formados

La actividad, en cuentas por minuto, obtenida en el contador para cada disco de plomo, ha de ser transformada en peso de depósito expresado en μ g de S por cm^2 , mediante las correcciones que se indican

en (12) y el cálculo que se consigna en la 5ª columna de la tabla VI.

El valor de la eficacia del equipo de conteo, para muestras sólidas de la geometría utilizada por nosotros, fué determinado en un trabajo anterior (10) como del 7,0%. Sin embargo, como este valor fué obtenido utilizando muestras de cobre y en la actualidad las muestras son de plomo, es preciso efectuar la corrección en el tanto por ciento de retrodispersión de las partículas del ^{35}S .

Los porcentajes de retrodispersión para unos metales son según Yaffe y Justus (75), 35% para el plomo y 18% para el cobre. Para efectuar el cálculo correspondiente se hace uso de las siguientes ecuaciones:

$$A_{\text{Cu}} = A_T + A_T \frac{18}{100} = 1,18 A_T \quad [10]$$

$$A_{\text{Pb}} = A_T + A_T \frac{35}{100} = 1,35 A_T \quad [11]$$

en que A_{Cu} y A_{Pb} son las actividades observadas sobre cobre y sobre plomo para una misma cantidad de sustancia radiactiva y A_T la actividad que tendría esa sustancia si estuviese sobre un soporte sin retrodispersión. Dividiendo ambas ecuaciones obtenemos

$$\frac{A_{\text{Pb}}}{A_{\text{Cu}}} = \frac{1,35}{1,18} = A_{\text{Pb}} = A_{\text{Cu}} \times 1,14 \quad [12]$$

y como según la definición de eficacia

$$E_{\text{Pb}} = \frac{A_{\text{Pb}}}{A} \quad [13]$$

$$E_{\text{Cu}} = \frac{A_{\text{Cu}}}{A} \quad [14]$$

en que A es la actividad absoluta, resulta

$$E_{\text{Pb}} = E_{\text{Cu}} \times 1,14 = 7,0 \times 1,14 = 8,0\% \quad [15]$$

para la eficacia sobre plomo en nuestras condiciones experimentales. En estas circunstancias se poseen todos los datos para pasar de cuentas

por minuto a μg de S por cm^2 , que es como vendrán expresados los depósitos resultantes de los experimentos de recesión, haciendo uso de los valores que aparecen en la columna 5ª de la table VI, en que ya se ha tenido en cuenta el valor encontrado en [15] .

1.5 Observación microscópica

Los depósitos formados sobre los discos de plomo durante los experimentos en las distintas condiciones de tiempo, temperatura, concentración y atmósfera, son observados mediante un microscopio Leitz, modelo Panphot y seleccionados aquellos campos visuales más representativos del fenómeno, que mediante la anotación de las coordenadas de la platina es posible reproducir exactamente a efectos de tomar microfotografías en color. Asimismo es posible, haciendo uso de un objeto micrométrico (100 partes/ 1 mm) conocer el tamaño de los granos del metal puestos de manifiesto por el ataque, así como conocer la profundidad aproximada de las picaduras, gracias al micrómetro de que va provisto el aparato.

Al final de una serie de observaciones y microfotografías se está en condiciones de buscar correlaciones entre las características del depósito y el mecanismo que en cada caso parece más aceptable.

2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

El intervalo de temperatura abarcado en este trabajo está comprendido entre 30° y 90°C y el de la concentración entre $1,6 \times 10^{-4} \text{ N}$ y $0,22 \text{ N}$. El límite inferior de temperatura viene determinado por la excesiva velocidad de reacción encontrada por debajo del mismo en los ensayos previos efectuados; mientras que el límite superior se debe a que por tratarse de soluciones acuosas la presión de vapor por encima de 90°C es muy alta teniendo en cuenta el dispositivo experimental utilizado. El orden de magnitud de las concentraciones empleadas incluye en sus valores más pequeños las concentraciones generalmente estudiadas en la determinación del carácter inhibidor de la tiourea, tal como se hizo con anterioridad en el caso del cobre (10); mientras que el límite superior viene dado por la solubilidad de este compuesto en el agua.

2.1 Cinética de la reacción e influencia de la temperatura

Con objeto de estudiar la cinética de la reacción y la influencia de la temperatura se han efectuado seis series de experimentos, en ausencia de aire, con soluciones de tiourea de concentración $0,22 \text{ N}$, a temperaturas de 30° , 40° , 60° , 80° , 85° , y 90°C y tiempos de hasta siete horas y media. Los resultados obtenidos se representan en la figura 2, en que en ordenadas se expresan los pesos de los depósitos (Δ) formados sobre el metal en μg de S por cm^2 , mientras que en abscisas aparecen los tiempos correspondientes (t), en minutos. Cada punto de la gráfica representa el valor medio obtenido en varios ensayos independientes, siendo las desviaciones máximas del orden del 10%.

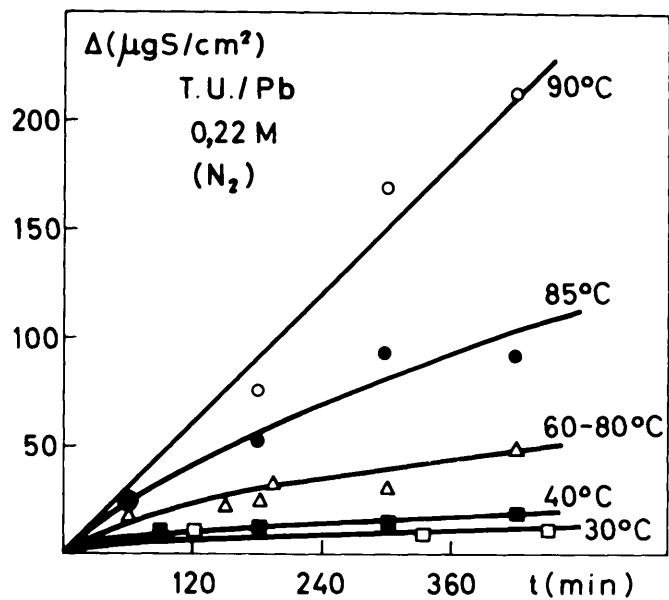


Figura 2

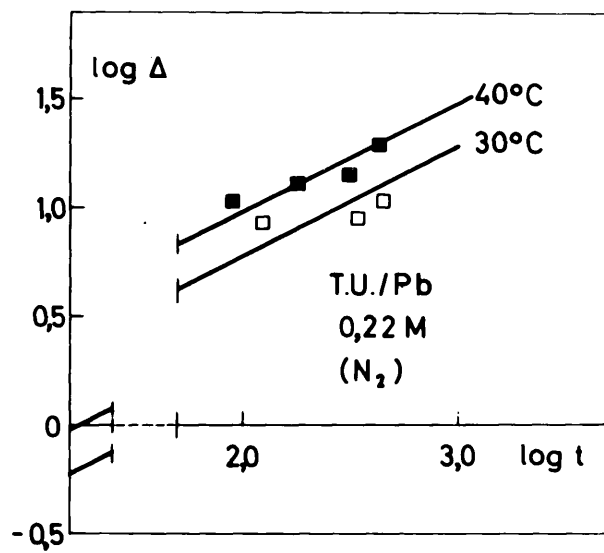


Figura 3

A pesar de la dispersión de los resultados puede observarse una notable influencia de la temperatura en la velocidad de reacción, pues mientras el depósito es de unos $10 \mu\text{g}$ de S por cm^2 a 30°C , pasa a ser de unos $200 \mu\text{g}$ de S/ cm^2 a 90°C , para un mismo tiempo de 7 horas.

Aplicando logaritmos a la ecuación [5], correspondiente a una ley parabólica, se obtiene la expresión

$$\log \Delta = -\frac{1}{2} \log k_d + \frac{1}{2} \log t \quad [16]$$

La representación de $\log \Delta$ en función de $\log t$ proporciona los puntos que aparecen en la figura 3. Por ellos se hacen pasar rectas de pendiente $\frac{1}{2}$ como corresponde a la expresión [16]. A partir de estas rectas se calculan las curvas que para 30° y 40°C aparecen en la figura 2, que como puede verse se ajustan satisfactoriamente a los puntos experimentales. Conviene señalar que siempre se concede menos peso a los resultados correspondientes a tiempos cortos, que vienen afectados del error debido a la pequeña capa de óxido inicial y al factor de rugosidad de la superficie metálica.

Teniendo en cuenta el orden de los depósitos encontrados a 60° , 80° , y 85°C y el hecho de ser ya lineal la cinética a 90°C , se han ajustado los resultados a aquellas temperaturas a leyes cuadráticas del tipo expresado en [7], utilizándose para ello la representación t/Δ en función de Δ que aparece en la figura 4, que resulta de dividir por Δ la ecuación [7]

$$\frac{\Delta}{k_d} + \frac{1}{k_r} = \frac{t}{\Delta} \quad [17]$$

trasándose en esta representación aquellas rectas que, siendo compatibles con los puntos que figuran, dan lugar a curvas que se ajusten a los puntos experimentales de la figura 2.

En la tabla VII se representa, como ejemplo, el cálculo de los puntos de las curvas interpoladas en la figura 2, a partir de la representación de la figura 4.

Tabla VII

Temperatura (°C)	Δ ($\mu\text{g s/ cm}^2$)	t/Δ	t (min)
60-80	50	8,6	430
"	40	7,4	300
"	30	6,3	190
"	25	5,6	140
"	20	5,0	100
"	15	4,4	66
"	10	3,8	38
"	5	3,2	16
"	2	2,9	6
85	100	4,3	430
"	80	3,9	310
"	60	3,4	190
"	40	3,1	120
"	30	2,8	84
"	20	2,6	52
"	10	2,4	24
"	5	2,3	12
"	2	2,2	4

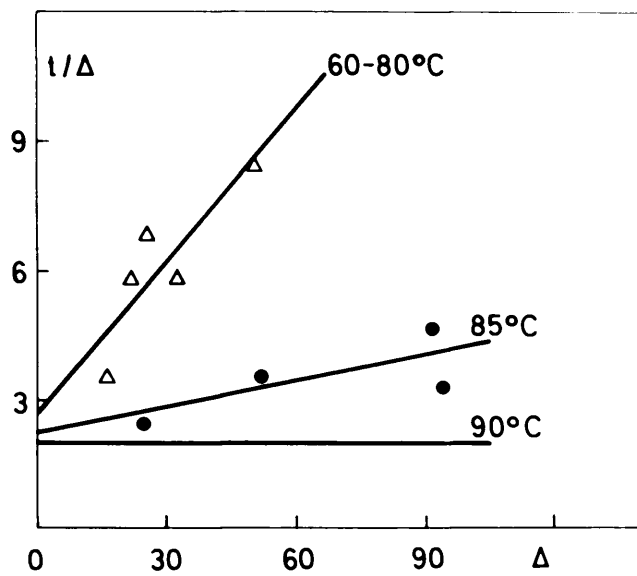


Figura 4

2.2 Influencia del oxígeno disuelto

Con objeto de conocer la influencia del oxígeno del aire disuelto en la velocidad de reacción, se efectuaron nuevas series de experiencias, sin expulsar el aire ni impedir su acceso, en el mismo intervalo de temperatura ($30-90^{\circ}\text{C}$) y a la misma concentración ($0,22 \text{ N}$). En la figura 5 puede observarse que a tiempos cortos el curso de las curvas es normal para todas las temperaturas; pero que a partir de los 60 minutos de reacción los puntos correspondientes a 80° y 90°C aparecen por debajo de los relativos a 50° , 60° y 70°C . Esta anomalía obligó a repetir insistentemente los experimentos, no obstante lo cual los resultados siguieron mostrando el mismo efecto, que posteriormente trataremos de explicar.

Independientemente de ello, puede verse que la reactividad en presencia de aire es mucho mayor en el intervalo estudiado; pues mientras en ausencia de aire (fig. 2) tenemos a $30-40^{\circ}\text{C}$ un depósito máximo de $20 \mu\text{g}$ de S/cm^2 , ahora podemos observar $80 \mu\text{g}$ de S/cm^2 . A $60-80^{\circ}\text{C}$ tenemos unos $50 \mu\text{g}$ de S/cm^2 y tenemos ahora 200 ; sin embargo, como veremos después, la diferente evolución de las cinéticas en ambos casos hace que la diferencia de reactividad se vaya amortiguando con el tiempo e incluso se pueda predecir que cambie de signo.

Con objeto de poder efectuar su interpretación, se han ajustado los resultados experimentales correspondientes a $30^{\circ}-40^{\circ}\text{C}$, $50^{\circ}-60^{\circ}\text{C}$, 70°C y primeros de 90°C a leyes parabólicas, mediante la representación $\log \Delta$ en función de $\log t$ que aparece en la figura 6 en que puede verse que es posible interpolar satisfactoriamente rectas de pendiente $1/2$, como corresponde a la Ley parabólica. A partir de los puntos de estas rectas se calcularon las parábolas que se han dibujado en la figura 5.

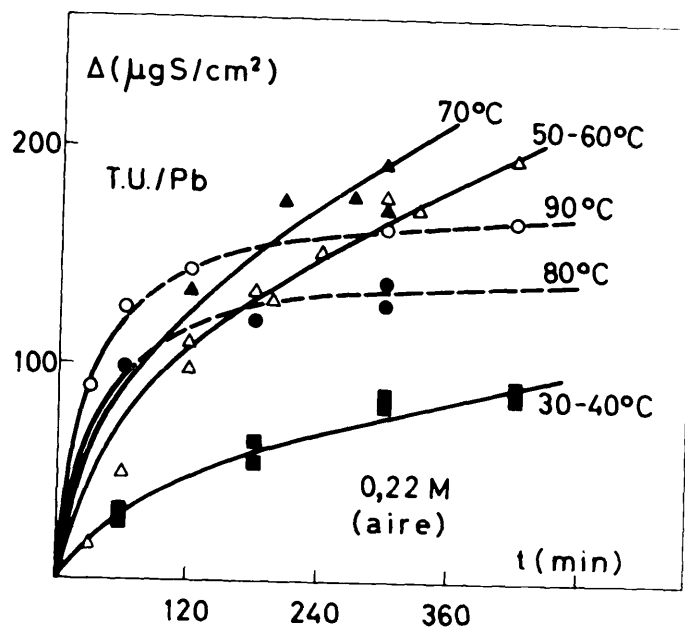


Figura 5

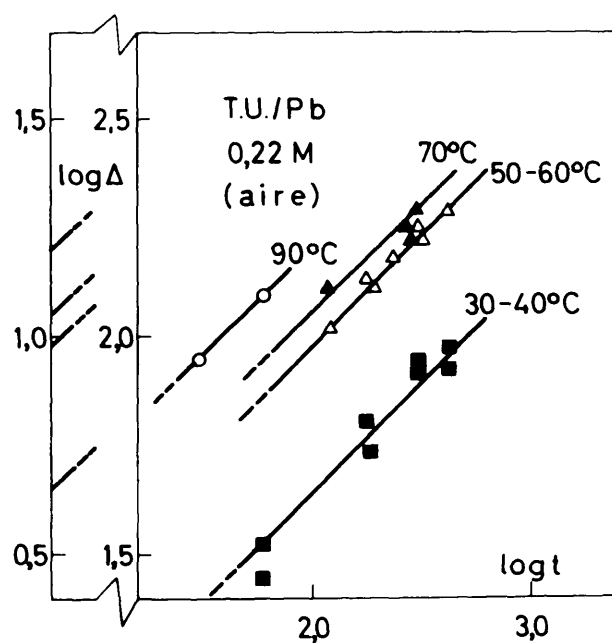


Figura 6

Hay que señalar que durante la realización de estos experimentos se formó, al cesar la agitación en cada ocasión un pequeño precipitado en el fondo de las vasijas de reacción. Estos precipitados, que presentan color gris oscuro y aspecto pulverulento se separaron y pesaron, conservándose para su estudio posterior. En cambio, en las experiencias en ausencia de aire nunca se observaron tales precipitados.

Con objeto de esclarecer las anomalías que tienen lugar a 80° y 90° (fig. 5), señaladas antes, se efectuó una primera serie de ensayos en nuestro dispositivo experimental, utilizando en vez de soluciones de tiourea la misma cantidad de agua destilada, estimándose la magnitud del ataque mediante las diferencias de peso de las muestras encontradas después de los experimentos, junto con el peso de los precipitados formados a las diferentes temperaturas.

Otra serie de ensayos consistió en utilizar discos, previamente sometidos a la acción del agua destilada, en experimentos con disoluciones de tiourea en ausencia de aire. En la figura 7 puede verse la pérdida de peso de los discos, puntos negros, para un mismo tiempo de tratamiento (5 horas) con agua destilada aireada y el peso de los precipitados correspondientes (puntos blancos). Como puede observarse el transcurso de ambas curvas es normal hasta los 70°C, después de lo cual se nota un descenso rápido en el ataque. Este hecho pudiera atribuirse a la concurrencia de dos procesos simultáneos, cinética de la oxidación del plomo y disminución de la solubilidad del oxígeno con la temperatura, en que este último acaba por imponerse.

En la figura 8 a, puede verse la marcha de la reacción de sulfuración con disoluciones de tiourea de los discos previamente oxidados, observándose también una actuación normal hasta los 70°C, después de lo cual hay un fuerte descenso en la reacción, en coincidencia con la

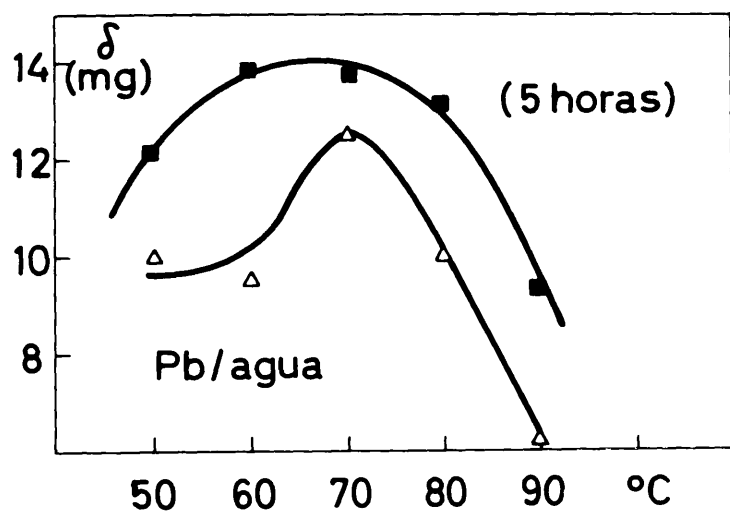


Figura 7

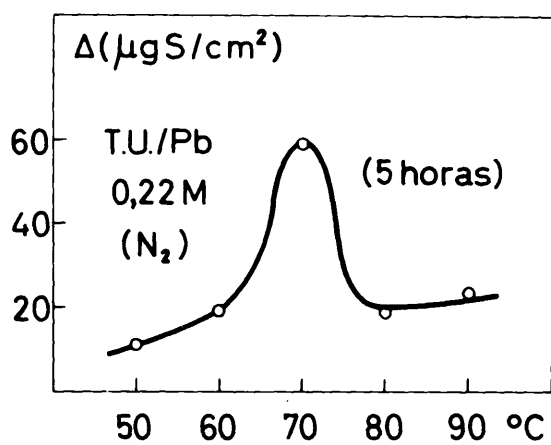


Figura 8 (a)

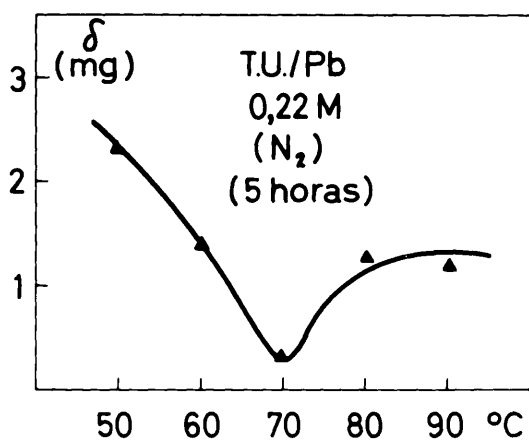


Figura 8 (b)

disminución de formación de pesos, que se observa en la figura 8 b.

Por otro lado, al comparar los resultados de la figura 8 a con los que aparecen para cinco horas en la figura 2, se observa que incluso a 70°C la reactividad es muy inferior con discos previamente oxidados.

2.3 Influencia de la concentración

2.3.1 En ausencia de aire

Con objeto de estudiar la influencia de la concentración se han efectuado siete series de experimentos a 60°C, en ausencia de aire, con soluciones de concentraciones 0,22; 0,14; 0,09; 0,04 M, 7,9; - 1,3 y $0,66 \times 10^{-3}$ M. Los puntos que aparecen en la gráfica (Fig. 9) correspondientes a las cuatro concentraciones inferiores son los valores medios de sus resultados que se presentan muy próximos.

Como ya se vió al estudiar la influencia de la temperatura, los puntos correspondientes a la concentración 0,22 M pueden ajustarse a una ley cuadrática, que aquí se hace separadamente para 60°C, mediante la representación t/Δ frente a Δ que aparece en la figura 10. Sin embargo, las otras tres series de resultados no admiten el mismo ajuste, por lo que se ha efectuado la representación $\log \Delta$ en función de $\log t$ (fig. 11) en que a pesar de la dispersión de los puntos, pudieron interpolarse rectas de pendiente 1/2, como corresponde a leyes parabólicas.

Otras cinco series de experimentos en ausencia de aire fueron efectuados para conocer la influencia de la concentración a 90°C. Los resultados que aparecen en la figura 12 muestran un ajuste lineal para la concentración 0,22 M, mientras que los correspondientes a las demás concentraciones se han ajustado a leyes cuadráticas, en forma compatible tanto con los resultados experimentales como con los propios puntos de la representación t/Δ frente a Δ de la figura 13.

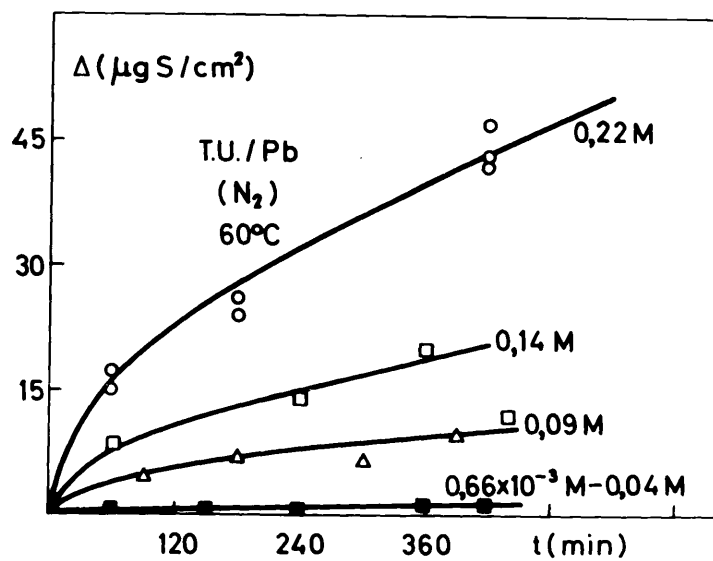


Figura 9

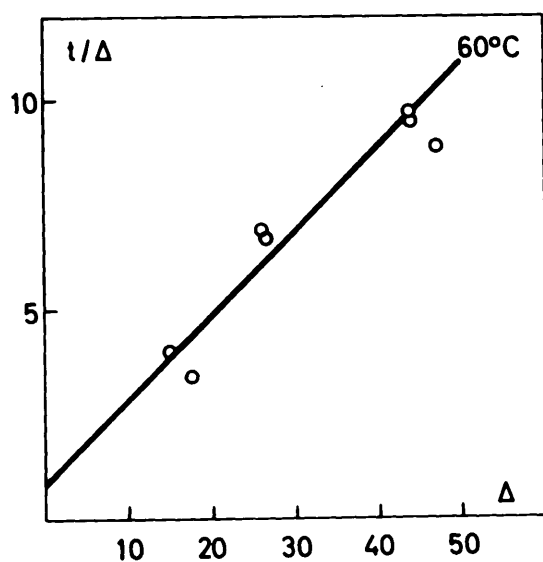


Figura 10

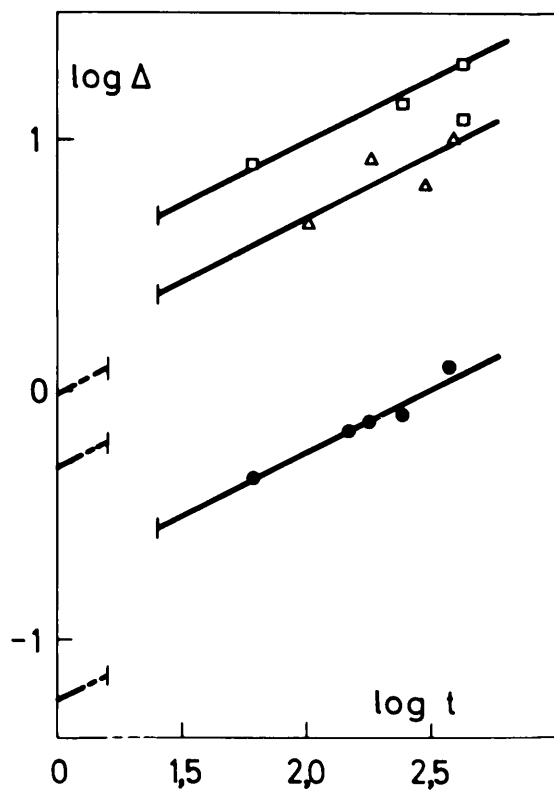


Figura 11

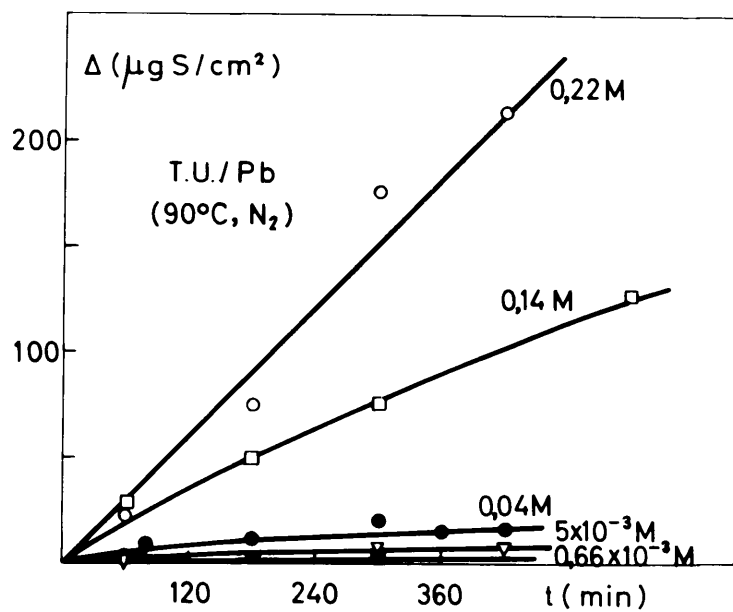


Figura 12

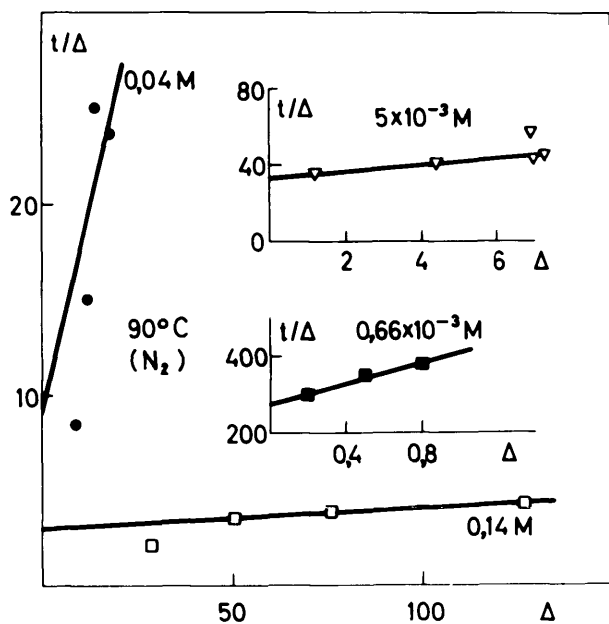


Figura 13

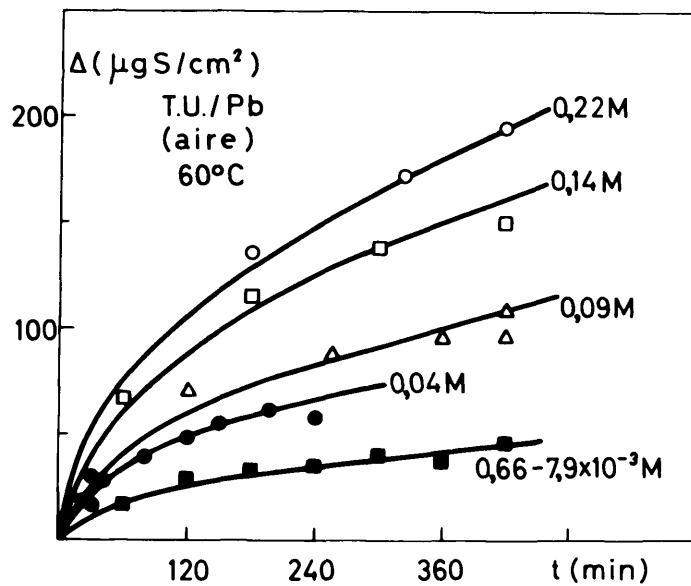


Figura 14

2.3.2 En presencia de aire

Con soluciones aireadas de tiourea se efectuaron a 60°C siete series de experimentos en un intervalo de concentración comprendido entre $0,66 \times 10^{-3} M$ y $0,22 M$. Los resultados, que aparecen en la figura 14, fueron ajustados a leyes parabólicas mediante la representación $\log \Delta - \log t$ de la figura 15, en que para todas las rectas aparece una pendiente igual a 0,5, que como vimos en [16] debe cumplirse si los resultados obedecen a la citada ley.

Otras cinco series de experimentos, en presencia de aire se efectuaron con disoluciones del mismo intervalo de concentración a 90°C. Sus resultados (Fig. 16) muestran el mismo efecto observado en el estudio de la influencia de la temperatura, de que nos ocuparemos de nuevo en la discusión de los resultados.

Para las tres concentraciones inferiores se efectúa el ajuste a leyes cuadráticas que aparece en la figura 17, teniendo siempre en cuenta tanto la posición de los puntos experimentales como los de la representación t/Δ frente a Δ .

Respecto a las otras dos concentraciones ($0,14$ y $0,22 M$) suponemos, a efectos de interpretación, un comienzo parabólico que utilizaremos más adelante para calcular los valores de k_d .

2.4 Apariencia microscópica de los depósitos

Las muestras objeto del examen microscópico respondían a las siguientes clases: a) discos después de su pulido electroquímico; - b) discos pulidos sometidos después a la acción del agua destilada aireada; c) discos pulidos sometidos a reacción en ausencia de aire con soluciones de tiourea, y d) discos pulidos sometidos a reacción en presencia de aire con soluciones de tiourea. Con ello se trata de diferenciar la parte correspondiente a la sulfuración de aquella que es debida a

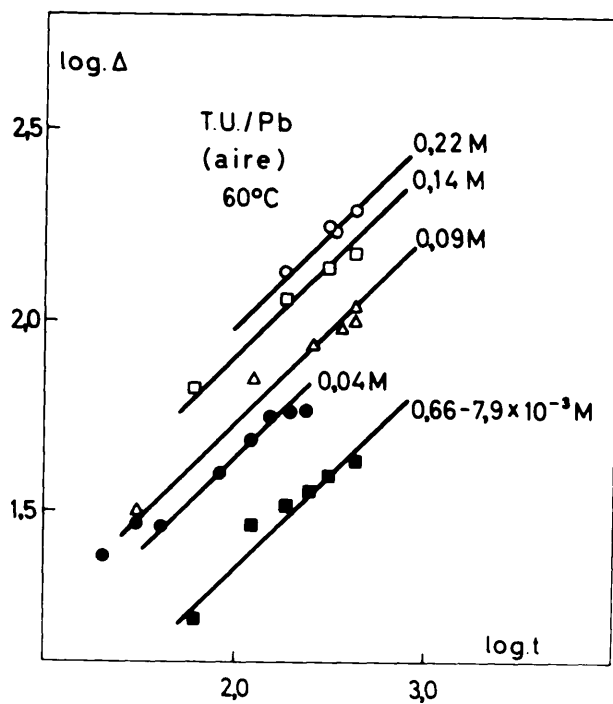


Figura 15

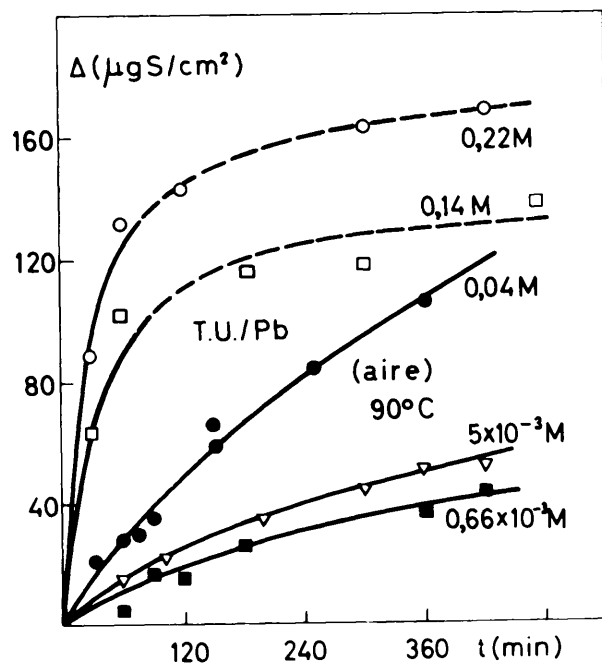


Figura 16

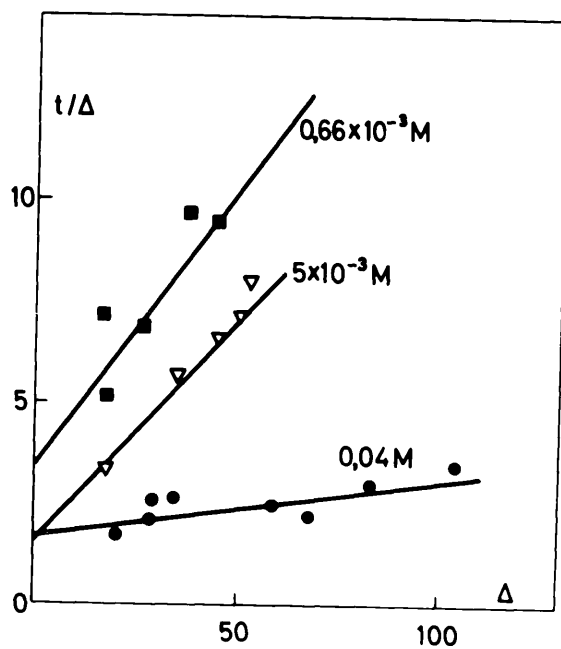


figura 17



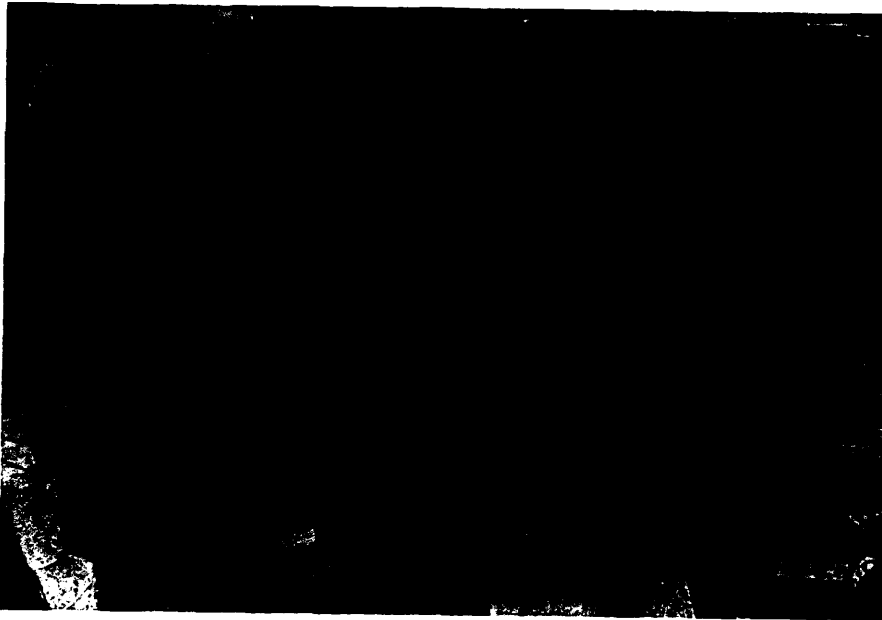
Fotografia 1

la oxidación por el oxígeno disuelto, var la evolución en ambos casos de los depósitos con el tiempo y la temperatura y tratar de determinar el tipo de película formada en cada caso.

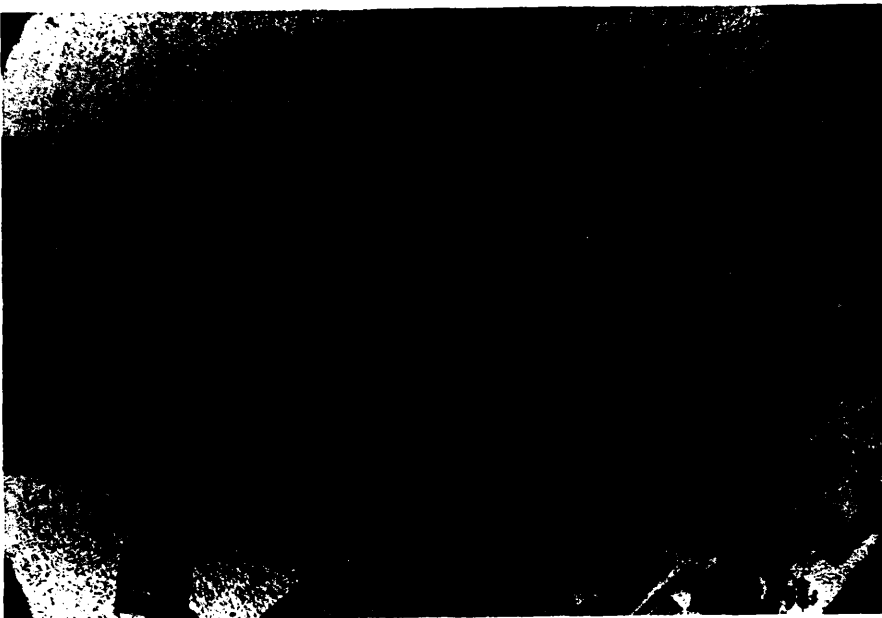
Los discos de plomo después de ser sometidos a pulido electroquímico, mostraban muy bien diferenciados sus límites de grano, como puede ser apreciado en la fotografía 1. Los discos correspondientes a la acción del agua destilada que contenía oxígeno, presentaban ataques más o menos intenso según la orientación de los cristales en la superficie. Este ataque está formado por un picado muy fino que varía en densidad de unos granos a otros, por lo que aparentemente se observan distintos tonos desde el amarillo claro hasta el marrón oscuro. Los límites de grano quedan difusos, llegando a desaparecer debajo de la película. Por tanto, no es muy aventurado afirmar que en este caso los depósitos son porosos.

Los discos relativos a experimentos en ausencia de aire presentaban distintos colores según los granos, cuyos límites quedan perfectamente señalados. Los colores cuya secuencia es, amarillo, varios tonos de azul, rojo y marrón, son nítidos y puros (Fotografía 2) por lo que sin duda se trata de capas coherentes. Para espesores grandes ($175 \mu\text{g S/cm}^2$) desaparecen ya los colores aunque se observe aún la estructura de la base.

La sulfuración, en presencia de aire, da lugar a depósitos - formados por pequeños puntos o picaduras, en cuenta distinta de unas zonas a otras, constituyendo una especie de agrupaciones porosas muy tapidas bajo las cuales se adivinan distintos colores, quedando muy difusos los límites de grano (Fotografía 3). En la Tabla VIII se dan las condiciones correspondientes a los depósitos que aparecen en las fotografías descritas.



Fotografía 2



Fotografía 3

Las observaciones que acabamos de hacer permiten suponer el crecimiento simultáneo de la capa de óxido y sulfuro sobre el metal (76) en concordancia con el mecanismo [26] propuesto posteriormente.

En relación con los resultados consignados en la figura 5 resulta interesante señalar que los discos correspondientes por un lado a 70°C y a 50-60°C y por otro a 90°C, que poseen espesores de sulfuro análogos, presentan sin embargo aspecto diferente, lo que va en apoyo de la hipótesis apuntada en 3.2 relativa a la cantidad de oxígeno disuelto a cada temperatura. Los discos de las tres primeras temperaturas muestran el carácter mixto de la oxidación-sulfuración simultánea mientras que los correspondientes a 90°C presentan mayor semejanza con los procedentes de experiencias en ausencia de aire.

TABLA VIII

Potografía nº	Resolución	Atmósfera	Concentración (M)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Δ ($\mu\text{g S/cm}^2$)	aumentos.
1	pul.eléct.	-	-	-	-	-	1000 %
2	T.U.	N ₂	0,22	180	85	52	200 %
3	T.U.	aire	0,22	420	90	168	200 %

3. ELABORACION E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

3.1 Influencia de la temperatura

A partir de las ordenadas en el origen de las dos rectas de la figura 3, que corresponden al término $1/2 \log k_d$ de la expresión [1] se calculan los valores de estas constantes que, para 30° y 40°C respectivamente, aparecen en la tabla IX. Las pendientes y las ordenadas en el origen de las rectas de la figura 4, que corresponden respectivamente a $1/k_d$ y $1/k_p$ en la expresión [17] permiten obtener los valores de estas constantes relativas a las temperaturas de 60°-80°C, 85° y 90°C que se incluyen también en la tabla IX expresadas tanto en unidades de laboratorio ($\mu g^2 cm^{-4} min^{-1}$) como en unidades prácticas ($g^2 cm^{-4} seg^{-1}$).

TABLA IX

Concentración (M)	Temperatura (°C)	Atmósfera	k_p ($\mu g cm^{-2} min^{-1}$)	k_p' ($g cm^{-2} seg^{-1}$)	k_d ($\mu g^2 cm^{-4} min^{-1}$)	k_d' ($g^2 cm^{-4} seg^{-1}$)
0,22	30	H ₂	-	-	0,35	$5,8 \times 10^{-15}$
"	40	"	-	-	0,87	$1,5 \times 10^{-14}$
"	60-80	"	0,38	$6,3 \times 10^{-9}$	8,4	$1,4 \times 10^{-13}$
"	85	"	0,45	$7,5 \times 10^{-9}$	55	$9,2 \times 10^{-13}$
"	90	"	0,50	$8,3 \times 10^{-9}$	(*)	(*)

(*) valores muy altos.

La representación $\log k_p$ en función de $1/T$ puede ajustarse bien a una línea recta, como puede apreciarse en la figura 18, por lo que a partir de la ecuación de Arrhenius

$$k = A \exp (-\Delta H^{\ddagger}/RT) \quad [18]$$

se calcula la energía de activación para la reacción en la interfase interna, $\Delta H_F^{\ddagger} = 3,4$ Kcal/mol.

De forma análoga en la figura 19 se representa $\log k_d$ frente a $1/T$, calculándose para la energía de activación, correspondiente al transporte de material a través de la película de reacción, el valor $\Delta H_d^{\ddagger} = 18$ Kcal/mol.

Si para interpretar los resultados descritos tomamos como base la ecuación cuadrática [7], cuyo primer término Δ^2/k_d da cuenta de la difusión y el segundo Δ/k_F de la reacción en la interfase interna, vemos que a temperaturas relativamente altas (50°C) el término Δ^2/k_d pierde su significación por tomar k_d valores muy altos, ya que la difusión se facilita con la elevación de temperatura y por tanto el proceso en conjunto viene regido por la reacción en la interfase interna como paso más lento, reduciéndose la expresión [7] a la ecuación lineal [6].

A medida que disminuye la temperatura (85°-60°C) la velocidad de difusión disminuye (tabla IX), adquiriendo importancia creciente el término Δ^2/k_d mientras permanece prácticamente constante la velocidad de reacción en la interfase interna, hasta temperaturas más bajas (30°-40°C) en que la difusión es por sí sola el paso determinante del proceso en conjunto desapareciendo el término Δ/k_F y transformándose la ecuación [7] en la expresión parabólica [5]. La interpretación de ello debe hacerse en el sentido de que al disminuir la temperatura, el impedimento para el paso de material por la película de reacción aumenta mucho, con lo que en cada momento llega a la

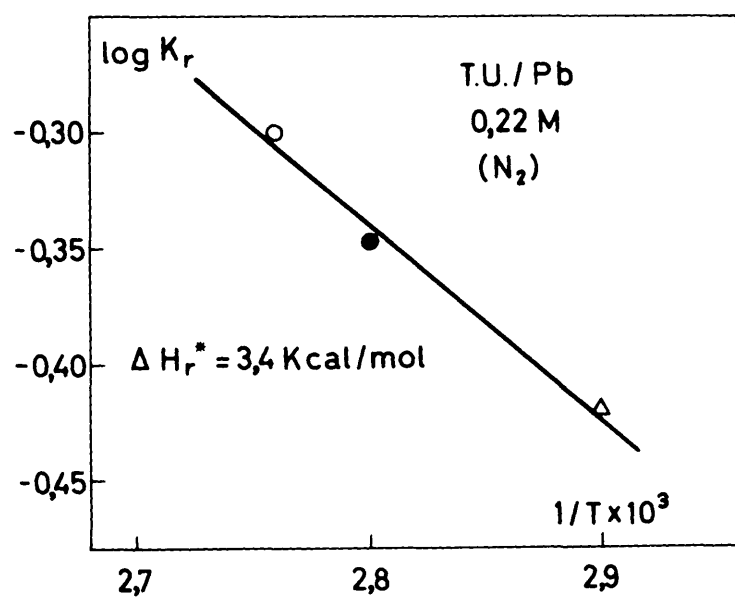


Figura 18

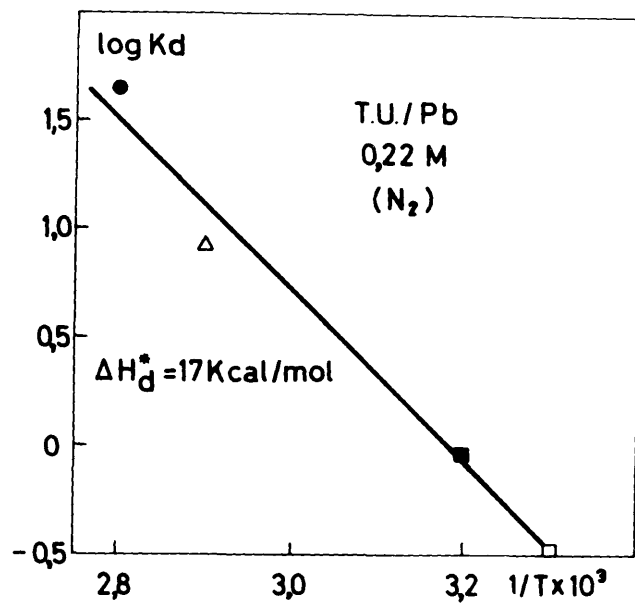


Figura 19

interficie interna menos de lo que ésta puede transformar, siendo por ello casi instantánea la reacción en la misma.

Veamos ahora las distintas alternativas del mecanismo de reacción, para lo cual consideraremos por separado los factores que intervienen en el siguiente orden: a) metal, b) solución c) película de reacción.

a) Metal. Los discos de plomo, al salir del baño de pulido electroquímico, son lavados con abundante agua caliente para eliminar la capa oscura que se forma durante el mismo. Después de pasar rápidamente a agua destilada, se vuelven a lavar y se pasan a la vasija de reacción. Tanto el agua caliente como el agua destilada, por dificultades experimentales, no están desprovistas ni de oxígeno ni de carbónico. En estas circunstancias, si bien ligeramente ambos gases disueltos han podido actuar sobre el plomo pues el metal conserva el brillo adquirido en el pulido.

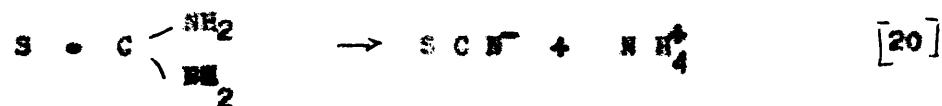
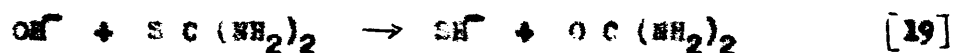
Ahora bien, en presencia de oxígeno en fase gaseosa, Aylmore y colaboradores (68), encuentran que la capa formada posee una película muy compacta de PbO inmediatamente encima del metal y cuyo espesor se mantiene constante aunque sobre ella se formen otros óxidos más o menos porosos de distinta estequiometría. La formación de la capa inicial sigue según varios autores (67) una ley de tipo parabólico, determinada por la difusión de cationes plomo e iones oxígeno a través de una capa coherente de óxido de plomo que no deja pasar el oxígeno molecular.

Por otro lado, los trabajos que figuran en la bibliografía sobre la oxidación del plomo en soluciones acuosas (69), aunque van encaminados al estudio de la potabilidad del agua, permiten entrever, la posible formación de una capa protectora de carbonato de plomo - muy poco soluble. Sin embargo, como nuestros experimentos han sido realizados en ausencia de aire, pero en soluciones acuosas, cabe también

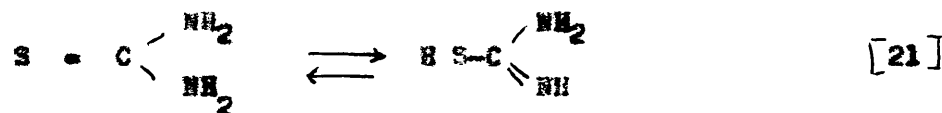
plantearse la situación de que la pequeña cantidad inicialmente formada de óxido o de carbonato pase a la solución (77) a las temperaturas de los experimentos y extenso realmente ante metal libre.

Así pues, en lo que respecta al apartado a) quedan sentadas tres posibilidades: capa coherente de PbO , capa coherente de carbonato y metal libre.

b) Solución. Las moléculas de tiourea se encuentran disueltas en agua destilada. El compuesto es estable (9) en el intervalo de pH comprendido aproximadamente entre 2 y 7. Por encima de este valor, por ejemplo 7,5, existen las dos posibilidades siguientes:



a las que siempre es posible añadir la isomerización



Sin embargo, si bien el gradiente de concentración de tiourea puede considerarse muy pequeño a causa de la agitación de las disoluciones durante los experimentos, sí puede existir en principio uno importante de OH^- junto al metal, siendo posible por consiguiente que en esta zona de pH sea lo suficientemente alto como para ser factible que la reacción [19] transcurra hacia la derecha, máxime teniendo en cuenta el valor 7,48 obtenido por nosotros en el seno de las disoluciones.

c) Película de reacción. Si examinamos la parte que en la tabla I se refiere al plomo y sus compuestos, podemos observar en primer lugar que tanto el plomo como el sulfuro de plomo cristalizan

en el sistema cúbico; que el primero posee una constante reticular igual a $4,91 \text{ \AA}$, valor muy aproximado a $4,80$ distancia internuclear en el sulfuro, en contraposición con los valores $3,97$ y $5,02$ del PbO . Según esto parecen posibles consideraciones de epitaxia en favor de la formación de depósitos coherentes de PbS sobre el Pb , a lo que también responde la relación $1,7$ entre volumen molar y volumen atómico para el sulfuro, mientras que para el óxido es de $1,3$.

Por otro lado, en la introducción vimos el carácter de semiconductor anfótero del PbS , ocasionado por admitir grandes desviaciones en su estequiometría. En este caso, si como se ha demostrado para los óxidos de hierro, éstos se empobrecen en metal a medida que la capa de reacción crece, pudiéramos suponer que en la interfase metal-sulfuro, este compuesto tuviera exceso de metal, con lo que el sulfuro funcionaría en principio como semiconductor tipo-n. Por el contrario, con espesores grandes la interfase sulfuro-solución sería más rica en azufre (defectuosa en metal) y el sulfuro acabaría funcionando como semiconductor tipo-p.

Por otro lado, existen aún otros argumentos que pueden favorecer uno u otro supuesto. Como vimos anteriormente la semiconductor tipo-p tiende a prevalecer cuando se da la posibilidad de que los cationes alcancen un estado de valencia superior, como naturalmente puede ocurrir en el caso del sulfuro de plomo que ofrece vacantes catiónicas e iones $\text{Pb}^{\text{IV}+}$. Otra posibilidad tiene lugar cuando los tamaños de catión y anión son muy diferentes. En nuestro caso los radios iónicos son $1,84$ y $1,20$ respectivamente; por lo cual existen vacantes catiónicas y cationes intersticiales (defectos de Frenkel).

La conductividad χ del sulfuro de plomo depende de la temperatura y de la estequiometría. Con la primera puede tener valores comprendidos entre 8 y 1.000 , al pasar de la temperatura ambiente a

los 100°C. Con la estequiometría en cambio presenta un mínimo igual a $1,1 \times 10^{-4}$. Como también pueden verse en la tabla II los valores de χ para el PbS son de los más altos que figuran para los compuestos considerados. Parece pues que tuviera lugar la transición n-p y en su intermedio un intervalo grande de condiciones para el cual existiera la estequiometría justa con el correspondiente valor bajo de la conductividad y por tanto con la posibilidad de que la reacción venga regida en ocasiones por la difusión como proceso más lento.

3.2 Influencia del oxígeno disuelto

En la representación $\log \Delta$ frente a $\log t$ de la figura 6 se incluye una ordenada desplazada para hacer visibles las intersecciones de las rectas interpoladas con el eje de ordenadas. Estos valores - correspondientes a las distintas temperaturas, que son iguales según [17] a $1/2 \log k_d$, permiten calcular los correspondientes valores de k_d que aparecen en la tabla X.

La representación $\log k_d$ frente a $1/T$ se ajusta bien a una línea recta como puede verse en la figura 20. De su pendiente, haciendo uso de la ecuación de Arrhenius [18], se obtiene para la energía de activación un valor $\Delta H_d^{\ddagger} = 8,9 \text{ Kcal/mol}$.

TABLA X

Concentración (M)	Atmósfera	Temperatura (°C)	k_d ($\mu\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{min}^{-1}$)	k_d^{\ddagger} ($\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{seg}^{-1}$)
0,22	aire	30-40	20	$3,3 \times 10^{-13}$
"	"	50-60	91	$1,5 \times 10^{-12}$
"	"	70	$1,3 \times 10^2$	$2,1 \times 10^{-12}$
"	"	90	$2,5 \times 10^2$	$4,2 \times 10^{-12}$

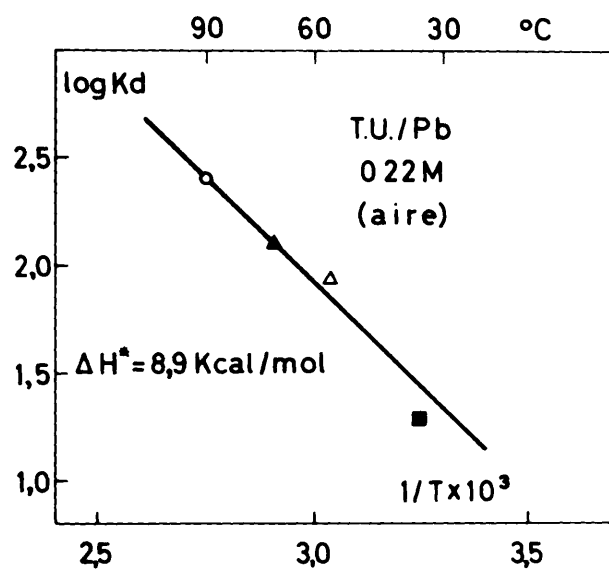
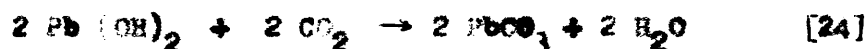
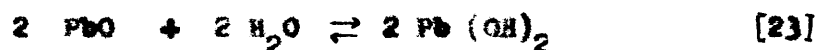


Figura 20

Por otro lado, en la sección 2.2 señalamos el curso anómalo de las cinéticas de la reacción para 80° y 90°C y al efectuar unas series de ensayos para esclarecerlo indicamos la posible competencia entre el ataque del plomo por agua destilada y la variación de la solubilidad del O₂ del aire con la temperatura.

Ahora bien, en los estudios relativos a la potabilidad de las aguas (69) se sugieren distintos mecanismos para el paso del plomo a la solución, de los cuales sin eliminar varias posibilidades simultáneas, parece probable el de formación inicial de óxido ligeramente soluble. Este óxido pasaría a la disolución en forma de hidróxido, que por reacción con el CO₂ del aire daría lugar a carbonato de plomo muy insoluble que precipitaría desplazándose continuamente el equilibrio, con lo que volvería a disolverse nueva cantidad de PbO.



Con objeto de estimar la posible correlación entre la cantidad de oxígeno disuelto y la reactividad del plomo a cada temperatura, se construyó el diagrama que aparece en la figura 21. En dicha figura se encuentra una familia de rectas (símbolos blancos), correspondientes a la reacción de soluciones aireadas de tiourea a tiempos de 1, 2 y 3 horas para las distintas temperaturas, calculadas a partir de los valores de la figura 5 que mostraban normalidad y de los valores estimados que hubieran debido aparecer en el curso normal de la reacción, haciendo uso de los valores conocidos de K_d.

La otra familia de curvas (puntos negros) corresponde a las diferencias entre las cantidades de oxígeno disueltas a las respectivas

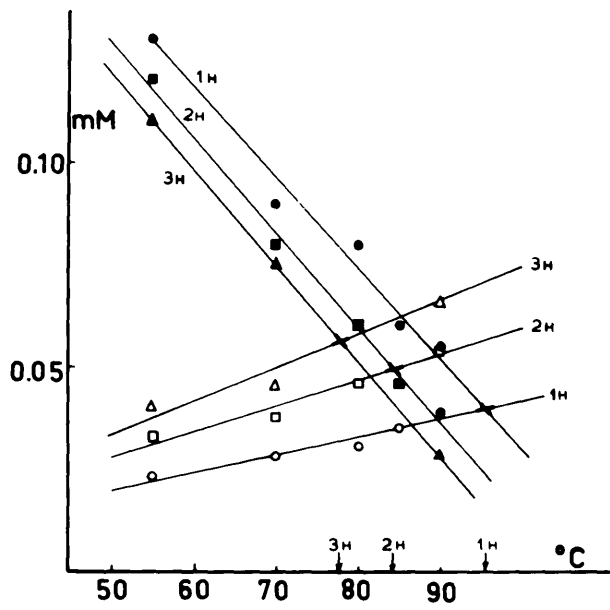


Figura 21

temperaturas, habida cuenta de la presión parcial del O_2 del aire, y el oxígeno consumido en la propia reacción suponiendo una ecuación equimolecular



La tabla XI muestra los cálculos realizados para la confección del diagrama descrito.

TABLA XI

°C	Depósito total (104) (milimoles T.S. $\times 10^2$)			Solubilidad del O_2 en agua (milimoles)	S - 10 Δ (60 min)	S - 10 Δ (120 min)	S - 10 Δ (180 min)
	60 min	120 min	180 min				
35	0,94	1,6	1,8	0,23	0,22	0,21	0,21
55	2,3	3,3	4,0	0,17	0,13	0,12	0,11
70	2,8	3,9	4,5	0,12	0,09	0,08	0,075
80	3,0	4,7	-	0,11	0,08	0,06	-
85	3,5	5,1	-	0,097	0,06	0,046	-
90	3,9	5,5	6,6	0,094	0,055	0,039	0,028

Las intersecciones que aparecen en el diagrama entre cada pareja de rectas correspondientes a los mismos tiempos, indican el límite de temperatura para el cual hay oxígeno suficiente en la disolución para que tenga lugar la reacción [25]. Así podemos ver que para una hora de reacción hay oxígeno suficiente hasta los 96°C; para 2 horas de reacción hasta los 84°C, y para 3 horas sólo hay oxígeno para 78°C. De esta forma, si la hipótesis apuntada en [25] es cierta, quedarían explicadas las anomalías que presentan las cinéticas de la figura 5.

En apoyo de la citada hipótesis [25] frente a una reacción del tipo [2], puede educirse que la probabilidad de que se encuentren una molécula de tiourea y una molécula de oxígeno es mayor que la de que se encuentren dos moléculas de tiourea y una de oxígeno. La ecuación quedaría establecida así:



formándose simultáneamente PbS y PbO. En este sentido Rumsch y Zinkina (76), al estudiar el producto de la oxidación del PbS mediante difracción de electrones, observaron la presencia de pequeños cristales de $Pb_{10}Sb_{10}O_{19}$ orientados sistemáticamente con relación al PbS.

3.3 Influencia de la concentración

3.3.1 En ausencia de aire

Como vimos en el apartado 2.3.1, los resultados correspondientes a 60°C y concentración 0,22 M fueron ajustados a una Ley cuadrática, mientras que los pertenecientes a las demás concentraciones lo fueron a curvas parabólicas. De la representación t/Δ frente a Δ (figura 10) y $\log \Delta - \log t$ (figura 11) se han obtenido los valores de k_d y k_p que aparecen en la tabla XII.

En la figura 22 se han representado la variación de k_d con la concentración para los experimentos efectuados a 60°C.

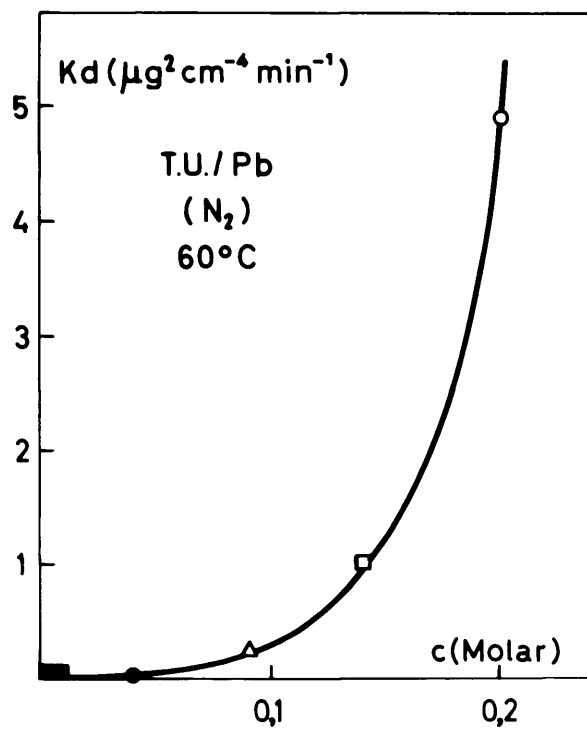


Figura 22

TABLA XII

Tempe- ratura (°C)	Concentración (M)	k_d ($\mu g^2 cm^{-4} min^{-1}$)	k_d' ($g^2 cm^{-4} seg^{-1}$)	k_T ($\mu g cm^{-2} min^{-1}$)	k_T' ($g cm^{-2} seg^{-1}$)
60	0,22	4,5	$7,5 \times 10^{-14}$	1,2	$2,0 \times 10^{-8}$
"	0,14	0,99	$1,7 \times 10^{-14}$	(a)	(a)
"	0,09	0,24	$4,0 \times 10^{-15}$	(a)	(a)
"	$0,04 \text{ a } 6,6 \times 10^{-4}$	0,031	$5,1 \times 10^{-16}$	(a)	(a)

(a) valores muy altos.

A 90°C para la concentración 0,22 M se ajustó una línea recta, mientras que para las restantes concentraciones se hicieron ajustes a curvas cuadráticas mediante las gráficas de la figura 13. En la tabla XIII se consignan los valores de k_d y k_T obtenidos a partir de estas representaciones.

TABLA XIII

Tempe- ratura (°C)	Concentración (M)	k_d ($\mu g^2 cm^{-4} min^{-1}$)	k_d' ($g^2 cm^{-4} seg^{-1}$)	k_T ($\mu g cm^{-2} min^{-1}$)	k_T' ($g cm^{-2} seg^{-1}$)
90	0,22	(a)	(a)	0,50	$8,3 \times 10^{-9}$
"	0,14	50	$8,0 \times 10^{-13}$	0,40	$6,6 \times 10^{-9}$
"	0,04	1,15	$1,9 \times 10^{-14}$	0,11	$1,8 \times 10^{-9}$
"	$5,0 \times 10^{-3}$	2,0	$3,3 \times 10^{-14}$	$3,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-10}$
"	$6,6 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-16}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-11}$

(a) valores muy altos.

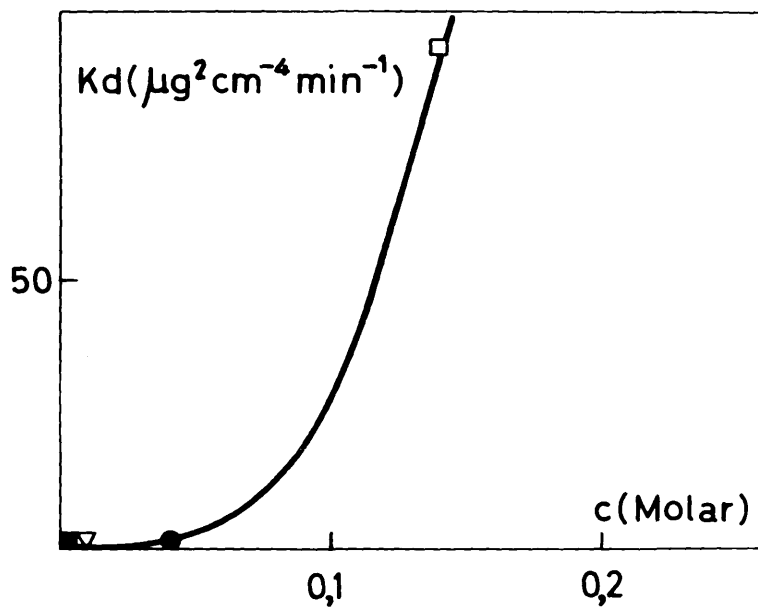


Figura 23

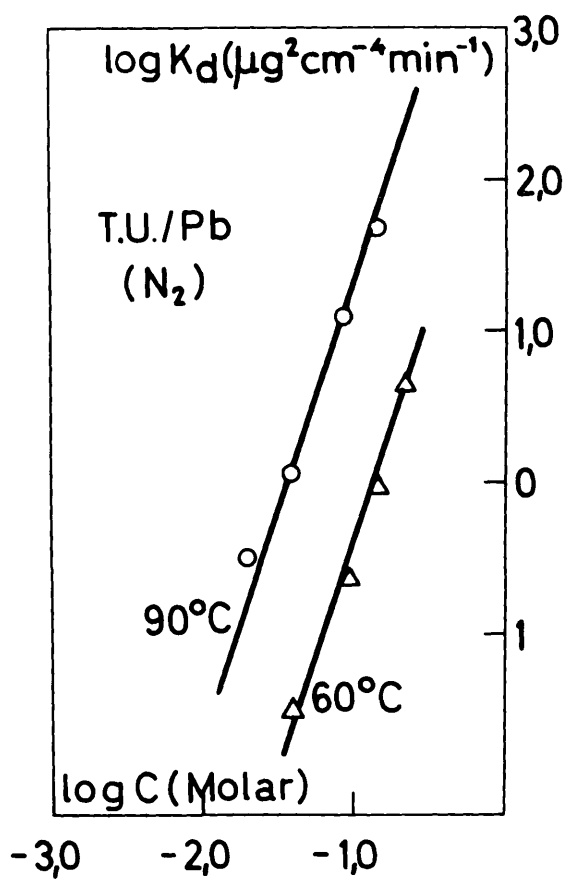


Figura 24

En la figura 23 se ha representado la variación de k_d con la concentración para las series de experimentos efectuados a 90°C , pudiendo observarse que dicha variación posee el mismo hábito que la correspondiente a 60°C .

En vista de lo anterior con objeto de ver si ambas series de puntos obedecen a una ley sencilla se efectuó para las dos temperaturas la representación $\log k - \log C$ que aparece en la figura 24. Como puede verse se obtienen unos puntos a los que se pueden ajustar bien dos líneas rectas paralelas, de pendiente igual a 3, habiéndose llegado así a las siguientes expresiones que relacionan las constantes de velocidad para la difusión con la concentración a cada temperatura:

$$60^{\circ}\text{C} : \quad k_d^* (\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}) = 7,0 \times 10^{-12} C^3 \quad 27$$

$$90^{\circ}\text{C} : \quad k_d^* (\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}) = 2,9 \times 10^{-10} C^3 \quad 28$$

no habiendo sido posible encontrar una expresión única que diera cuenta de dicho efecto a ambas temperaturas.

A partir de las rectas de la figura 24 se han calculado las curvas de las figuras 22 y 23, en que puede verse que hay un buen ajuste de los puntos experimentales; no siendo posible por el momento dar una interpretación satisfactoria a la dependencia encontrada.

Por otro lado, la representación de k_p frente a la concentración, que aparece en la figura 25, se ajusta bien a una línea recta

3.3.2 En presencia de aire

A partir de la representación $\log A$ frente a $\log t$ de la figura 15, se obtienen los valores de k_d que aparecen en la tabla XIV para la temperatura de 60°C .

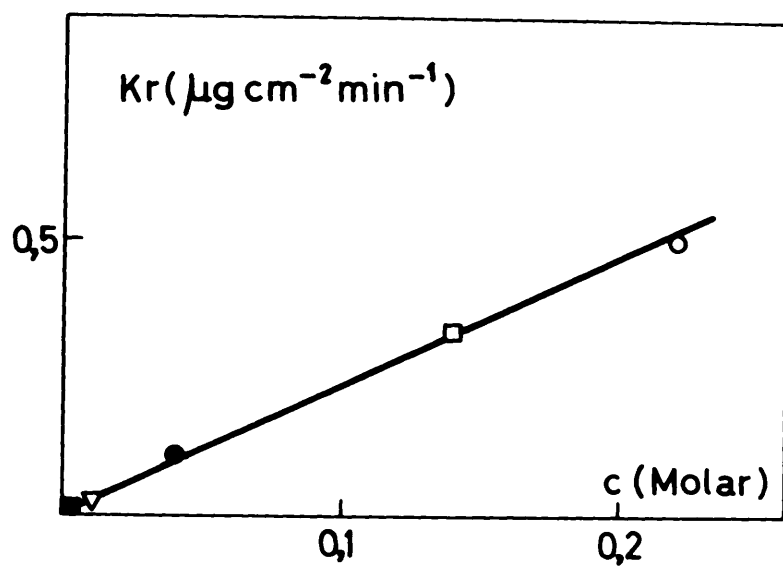


FIGURA 25

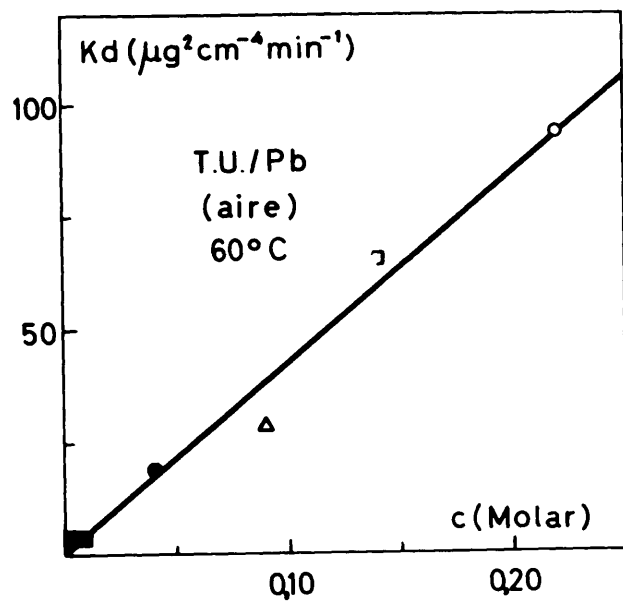


FIGURA 26

TABLA XIV

Temperature (°C)	Concentración (M)	k_d ($\mu\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ min}^{-1}$)	k'_d ($\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ seg}^{-1}$)
60	0,22	93	$1,6 \times 10^{-12}$
"	0,14	66	$1,1 \times 10^{-12}$
"	0,09	29	$4,9 \times 10^{-13}$
"	0,04	19	$3,2 \times 10^{-13}$
"	$6,6 \times 10^{-4}$ $7,9 \times 10^{-3}$	5	$8,3 \times 10^{-14}$

En la figura 26 se encuentra representada la variación de k_d con la concentración, que muestra una tendencia aparentemente lineal.

Como vimos en 2.3.2, a 90°C los resultados para las tres - concentraciones inferiores podían ajustarse a leyes cuadráticas, por medio de las representaciones de la figura 17, mientras que para las dos concentraciones más altas (0,14 y 0,22 M) se estimaba un comienzo parabólico. En la tabla XV se encuentran consignados los valores de k_d y k_p correspondientes.

TABLA XV

Temperature (°C)	Concentración (M)	k_d ($\mu\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ min}^{-1}$)	k'_d ($\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ seg}^{-1}$)	k_p ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$)	k'_p ($\text{g cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$)
90	0,22	$3,6 \times 10^2$	$6,1 \times 10^{-12}$	-	-
"	0,14	$1,4 \times 10^2$	$2,3 \times 10^{-12}$	-	-
"	0,04	75	$1,2 \times 10^{-12}$	0,59	$9,8 \times 10^{-9}$
"	$5,0 \times 10^{-3}$	9,3	$1,5 \times 10^{-13}$	0,62	$1,0 \times 10^{-8}$
"	$6,6 \times 10^{-4}$	7,4	$1,2 \times 10^{-13}$	0,29	$5,0 \times 10^{-9}$

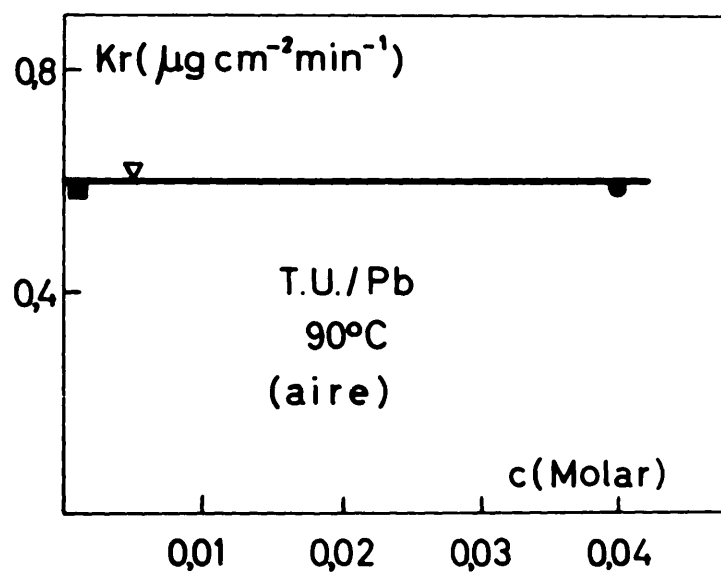


Figura 27

En primer lugar, como puede verse en la figura 27 la variación de k_p con la concentración es aparentemente independiente de esta variable.

En la figura 28 se encuentra representada la variación de k_d con la concentración que, como también sucedía para los experimentos a 60°C, muestra tendencia lineal. Por ello, en la figura 29 se efectúa la representación $\log k_d$ frente a $\log C$ que como puede verse es posible ajustar satisfactoriamente a dos rectas de pendiente uno.

Con objeto de encontrar una expresión que responda a los resultados de ambas temperaturas se ha hecho uso de la ecuación de Arrhenius [18] :

$$k_d = A \cdot e^{-\frac{\Delta H_d^\ddagger}{RT}}$$

y suponiendo para el factor de frecuencia A una expresión,

$$A = B \cdot C^n \quad [29]$$

siendo C la concentración, al aplicar logaritmos tenemos:

$$\log k_d = \log B + n \log C - \frac{\Delta H_d^\ddagger}{2,3 RT} \quad [30]$$

en que sustituyendo $\log k_d$ y $\log C$ por parejas de valores tomados de las figuras 26 y 28, junto con el valor de $\Delta H_d^\ddagger = 8,9$ Kcal/mol, deducido en 3.2, se obtiene para el coeficiente B un mismo valor para las dos temperaturas, con lo que se llega a la expresión:

$$k_d (\mu g^2 cm^{-4} min^{-1}) = 3,2 \times 10^8 C \cdot e^{-\frac{8900}{RT}} \quad [31]$$

que da cuenta simultáneamente de las influencias de la concentración y temperatura en la velocidad de reacción de las soluciones aireadas de tiourea con el plomo.

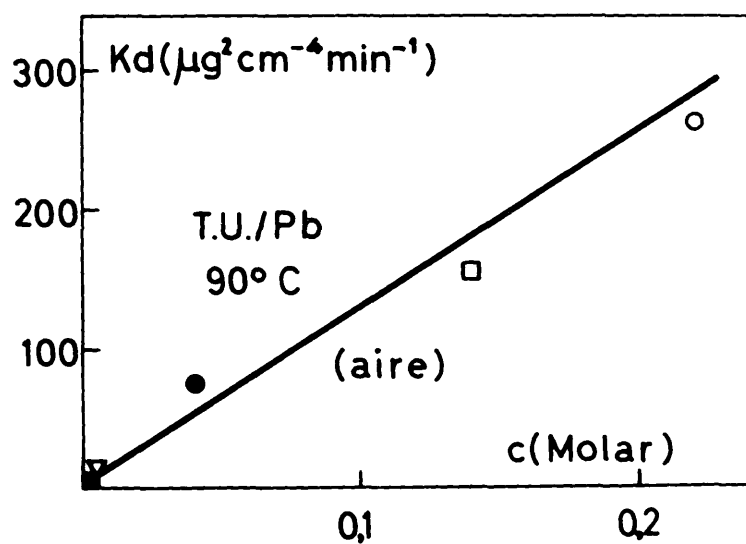


Figure 28

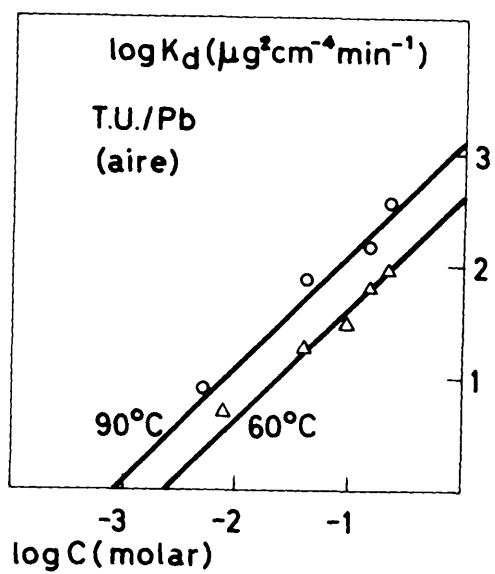


Figure 29

3.4 Resumen

Como resumen de esta discusión, en la tabla XVI consignamos un esquema comparativo de los resultados antes descritos.

TABLA XVI

Tempe- ratura (°C)	Concen- tración (%)	Atmós- fera	Ley cinéti- ca	Tipo de deposición	$H_T^{\#}$ Kcal/mol	$H_d^{\#}$ Kcal/mol	k_T-c	k_d-c
90	0,22	aire	par (1)	mixto	-	8,9	-	-
"	"	N ₂	par-cuad-lin	coherente	3,4	18	-	-
80	$0,6 \times 10^{-4}$ a 0,22	aire	par	mixto	-	-	-	lineal (3)
"	"	N ₂	par-cuad	coherente	-	-	-	$0,2 \times 10^2 c^3$
90	"	aire	cuad- 2)	mixto	-	-	Idte	lineal (3)
"	"	N ₂	cuad-lin	coherente	-	-	$2,6 c$	$1,7 \times 10^4 c^3$

(1) defecto aire a 80° y 90°C.

(2) defecto aire para 0,14 y 0,22 ; (3) $k_d = 3,2 \times 10^8 c. e^{-\frac{8900}{RT}}$

Si se comparan pares de resultados, correspondientes a distinta atmósfera pero rest ntes condiciones iguales, puede observarse en primer lugar que la presencia de aire entorpece la reacción; así en el estudio de la influencia de la temperatura (filas 1ª y 2ª) se tiene en presencia de aire una ley parabólica con una energía de activación de 8,9 Kcal/mol, mientras que en ausencia del mismo se tiene una secuencia parabólica-cuadrática-lineal, con $\Delta H_T^{\#} = 17$ Kcal/mol y $\Delta H_d^{\#} = 3,4$ Kcal/mol.

En el estudio de la influencia de la concentración a 60°C (filas 3ª y 4ª) se tiene en ambos casos leyes parabólicas pero en ausencia de aire se observa que ya a $0,22 \text{ M}$ la ley es cuadrática. A 90°C - (filas 5ª y 6ª) se tiene ley cuadrática en presencia de aire y una secuencia cuadrática \rightarrow lineal, en su ausencia.

Por otro lado puede observarse que la variación de k_d con la concentración es lineal en presencia de aire para ambas temperaturas y exponencial en ausencia del mismo, también en ambos casos, la variación de k_p con la concentración es independiente de la misma en presencia de aire y proporcional a ella en su ausencia.

Como puede deducirse de lo anterior los resultados se ajustan perfectamente al orden lógico en el sentido de la evolución de las - leyes cinéticas con el aumento de temperatura y concentración de los experimentos y en lo que respecta a las previsiones factibles a partir de las relaciones $k_p = C$, $k_d = C$. Los resultados además son consistentes en cuanto a la influencia del oxígeno disuelto.

Queda sin embargo como excepción aparente, que el tipo de depósito formado es precisamente el inverso al que sería de esperar teniendo en cuenta los restantes resultados. Sin embargo cabe la suposición, en el caso de los depósitos porosos, de la existencia de un impedimento al transporte de material ocasionado por la formación de cavidades que interrumpen, por decirlo así, el camino normal de la difusión; o mejor aún que el óxido que se va incluyendo en el depósito - dificulte considerablemente el mecanismo de transporte, al ser como se puede ver en la tabla II mucho menos conductor que el sulfuro.

III. LA REACCIÓN CON EL ESTAÑO

La reacción de superficie del estaño con azufre, fundido o disuelto, o con compuestos orgánicos de este elemento está prácticamente sin estudiar. Sólo ocasionalmente aparece en la bibliografía alguna mención indirecta del fenómeno, pero sin aportar resultados cuantitativos que puedan servir de base. Quizás este hecho se deba en gran parte a la oscuridad que acompaña a las propiedades del metal, ya que no existe mucha concordancia en cuanto a la descripción de las mismas por los distintos autores (78).

El α -Sn, conocido como estaño gris, con estructura cristalina de tipo diamante, es estable por debajo de 18°C . Por encima de esta temperatura y hasta los 161°C lo es el β -Sn, estaño blanco, de estructura tetragonal. La modificación siguiente, γ -Sn, rómbico, es estable hasta los 232°C , punto de fusión. Sin embargo, a la temperatura ambiente el estaño blanco es metastable pudiendo pasar a gris por enfriamiento, mientras que este último existe en gran proporción a esta temperatura debido a su lenta transformación. La velocidad de la misma (79) decrece en presencia de pequeñas cantidades de Ge, Al, Zn, Cu y Na.

Caswell y Gudo (80), al estudiar la influencia del oxígeno en la movilidad superficial de átomos de estaño, en películas depositadas a bajas temperaturas ($\sim -200^{\circ}\text{C}$), encuentran que éstas presentan inicialmente estructura continua pero que al pasar a la temperatura ambiente la película metálica se escinde y aglomera formando islas. Este -

fenómeno se evita en presencia de oxígeno a presiones desde 10^{-4} mm, reduciéndose la movilidad de superficie de los átomos de Sn hasta tal punto que deja de observarse toda difusión superficial cuando se han formado de una a dos monocapas de óxido.

Por otro lado, Anderson (81) al estudiar las propiedades del sulfuro estannoso encuentra que este compuesto, a pesar de derivarse de un metal de valencia variable, presenta un intervalo pequeño de variación de composición estable (82), por lo que normalmente su conductividad eléctrica debería ser baja. Sin embargo, un pequeño exceso de metal o de azufre le hace buen semiconductor. El oxígeno es quimisorbido (81) en la superficie del sulfuro enlazándose en forma de iones moleculares O_2^{2-} o atómicos O^- , sosteniéndose que las características de conducción del oxisulfuro formado no son diferentes de las del sulfuro puro, pudiendo sustituir incluso los iones O^{2-} a los S^{2-} en la red en proporción apreciable. Al tener lugar la quimisorción del oxígeno se crean huecos positivos, en la relación de uno de ellos por cada molécula de oxígeno. Sin embargo como veremos después no parece muy admisible el supuesto relativo a la constancia en la conductividad del SnS en presencia de SnO .

Como en el caso del plomo, la oxidación del estaño por el oxígeno gaseoso ha sido estudiada preferentemente con el metal fundido. Los resultados tanto por debajo como sobre el punto de fusión (p.f. $232^\circ C$) han sido recogidos por Kubachewski y Hopkins (83) que los resumen considerando primero el cambio en la composición del producto formado con el aumento de la temperatura. Por debajo de $170^\circ C$ el óxido parecer ser amorfo; entre 200° y $270^\circ C$ se detecta el SnO tetragonal; entre 280° y $390^\circ C$ coexisten SnO y SnO_2 . A presiones bajas el SnO se presenta - incluso a $600^\circ C$ junto con el SnO_2 . Sin embargo, el SnO es inestable

desproporcionándose muy lentamente en Sn y SnO_2 .

Los mismos autores (83) examinan después la evolución en el tipo de ley cinética con la temperatura. A 30°C , la velocidad de oxidación es logarítmica, parabólica entre 180° y 450°C y por encima de 475°C probablemente lineal, coincidiendo con la aparición de fisuras y escamas. Entre 325° y 450°C , la energía de activación tiene un valor de 20 Kcal/mol. Por otro lado, en presencia de humedad la velocidad de oxidación sufre un incremento notable.

Recientemente Boggs y Cole (84) han efectuado un estudio detallado de la oxidación del estaño en un intervalo de temperatura comprendido entre 150° y 220°C y presiones de oxígeno entre 10^{-3} mm y 500 mm, encontrando que para presión por encima de 1 mm, el comienzo de la reacción tiene un período de inducción, que atribuyen a nucleación y crecimiento, seguido por un aumento rápido de la velocidad que pronto se frena, siguiendo una ley logarítmica directa y apareciendo posteriormente los resultados en forma errática. Por debajo de 1 mm de presión el paso determinante del proceso parece ser la disociación de la molécula de oxígeno, dado que la energía de activación encontrada (106 Kcal/mol) es del mismo orden que la de disociación de la molécula de O_2 (116 Kcal/mol) y que la velocidad de reacción resulta ser proporcional a la raíz cuadrada de la presión de oxígeno. Sin embargo, en estos resultados resulta sorprendente que para espesores del orden de los encontrados ($2,5 - 3,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) se lleguen a producir roturas en la película a pesar de la diferencia en los volúmenes específicos del metal y del óxido.

Por otro lado, encuentran mediante medidas electrométricas un espesor de óxido ($\alpha - \text{SnO}$) de unos 20 \AA sobre las muestras después de su pulido electroquímico, cuya presencia sin embargo no pudo ser

comprobada por transmisión o difracción de electrones.

Los mismos autores (85) al estudiar la morfología y el crecimiento de las películas de óxido sobre el estaño puro, encuentran que por encima de una presión de oxígeno de 1 mm, la difusión resulta ser el paso determinante del mecanismo y la nucleación tiene lugar a partir de centros de crecimiento en forma de espiral que dan lugar a plaquitas, que al extenderse llegan a encontrar a las procedentes de los centros próximos. A bajas temperaturas y presiones no se obtienen los mismos centros de crecimiento sino que tiene lugar la aparición de dendritas que llegan a constituir agrupaciones muy tuídas, aunque sin cubrir totalmente la superficie.

Al estudiar el mecanismo y su dependencia con la presión de oxígeno (86) suponen en primer lugar una dependencia de la velocidad de reacción con el tiempo, análoga a la sugerida por Evans (40) considerando que el exponente n de la expresión

$$\frac{dw}{dt} = k^n [1 - \exp(-kt^n)] \quad [32]$$

es igual a 2; lo cual sólo es cierto, si como vimos en (42), todos los gérmenes aparecen simultáneamente en un tiempo $t = 0$.

Sin embargo, si examinamos las figuras 3, 8 y 24 de los citados autores (85) no parece evidente que se cumpla la condición de aparición simultánea de los núcleos de crecimiento, por lo que quizá el valor de n debería ser 3.

Continuando sus interesantes trabajos Boggs y Cola (87) efectúan recientemente un estudio muy meticuloso buscando relaciones de epitaxia entre el metal y el α -SnO, llegando por ello a la conclusión de que la velocidad de crecimiento del óxido varía de grano a grano,

sin negar por este motivo la posibilidad de reagrupaciones de los átomos superficiales del metal para ajustarse a las distancias de la red del óxido.

1. TÉCNICA Y MÉTODO EXPERIMENTAL

La técnica y el método experimental utilizados en el estudio de la reacción de disoluciones de tiourea con el estaño es análoga a la descrita en el Capítulo anterior para la reacción con el plomo, excepto en lo que se refiere a la preparación del metal.

1.1 Preparación del metal

El estaño procedente de la Casa Quimipur que posee una pureza superior al 99,95%, fue sometido a análisis espectrográfico en el C./M.I.V. mostrando como principales impurezas: $Pb < 0,01\%$; $Cd < 0,02\%$; $Cu < 0,02\%$.

La lámina original de estaño tenía un espesor aproximado de 1 mm, de la que mediante troquelado y perforación se obtuvieron discos de geometría análoga a los del plomo. De la misma forma que en el caso del plomo fueron sometidos a pulido mecánico quedando reducido su espesor a aproximadamente 0,7 mm.

El método utilizado para el pulido electroquímico se basó en el descrito por Tegart (88) y Kensley (24), con algunas modificaciones introducidas por nosotros. El baño de pulido se preparó mezclando 63 ml de ácido perclórico (densidad 1,48), 300 ml de ácido acético glacial y 13 ml de agua destilada, en el mismo orden y con idénticas precauciones que se describieron en el capítulo anterior (II.1.1.).

Conviene resaltar que hasta encontrar las condiciones óptimas de pulido electroquímico fué necesario efectuar un gran número de ensayos modificando el tamaño y forma de la célula, así como las condiciones de agitación y disposición de los electrodos, por lo que consideramos críticas las descripciones que para ello se efectúan a continuación.

La célula empleada para el pulido es una vasija rectangular de vidrio grueso de 21 cm de longitud, 8 cm de anchura y 11 cm de altura (dimensiones internas). La práctica demostró que se obtenían mejores resultados mezclando para su uso 300 ml de la disolución descrita antes y 100 ml de disolución ya usada, mediante lo cual el baño posee iones Sn^{++} que facilitan el pulido. Cada mezcla sirve para 10-12 operaciones sucesivas. La vasija se introduce en un cristalizador con hielo fundente, utilizándose un agitador de vidrio accionado por un pequeño motor. La agitación debe ser moderada y algo alejada de la muestra a pulir. En caso contrario se destruye la película unida al ánodo que en su caída produce un decapado parcial en líneas verticales que invalida las muestras.

Como ánodo actúa el propio disco de estaño y como cátodos se emplean dos láminas del mismo metal, de 7 cm de ancho y 8 de altura, situadas en los extremos más alejados de la vasija. La caída de tensión de la célula es de 15-25 V. y la densidad de corriente de 18-25 A/dm^2 . La temperatura óptima del baño es de 15-18°C y el tiempo de pulido de 1,5-2 minutos.

Transcurrido dicho tiempo es imprescindible pasar rápidamente el disco a un vaso con agua destilada a 80-90°C a fin de disolver la película adherida al mismo para evitar que ataque o dañe el metal. En

la figura 30 se muestra el esquema en potenciómetro utilizado para el estaño. En él las resistencias valen: $R_1 = 100 \Omega$, $R_2 = 75 \Omega$, la escala del amperímetro es de 0,5 A y la del voltímetro 0,50 voltios.

1.2 Preparación de las disoluciones

La tiourea⁻³⁵ S utilizada en la preparación de las disoluciones pertenece a la primera partida descrita en el Capítulo anterior (II.1.2.) Las características de las disoluciones utilizadas aparecen en la tabla XVII.

En el cálculo de la actividad específica de las disoluciones expresada en (ots/min)/ml, que figura en la tabla XVII se ha utilizado un valor de la eficiencia igual a 7,7%, determinada en forma análoga a como se hizo para el plomo en el capítulo anterior (II.1.2.) y que resulta para el estaño dada su retrodispersión del 30%.

TABLA XVII

Concentración (M)	Peso de tiourea (mg)	Actividad específica		Relación $\frac{\mu g S/cm^2}{ots/min}$
		$\mu C/ml$	(ots/min)/ml	
$1,3 \times 10^{-3}$	3,0	$8,4 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^4$	$5,9 \times 10^{-4}$
$4,0 \times 10^{-2}$	91	$8,4 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^4$	$1,8 \times 10^{-2}$
$9,0 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^2$	$1,7 \times 10^{-1}$	$2,9 \times 10^4$	$2,0 \times 10^{-2}$
0,14	$3,1 \times 10^2$	$8,4 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^4$	$6,3 \times 10^{-2}$
0,22	$5,1 \times 10^2$	$8,4 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^4$	0,1

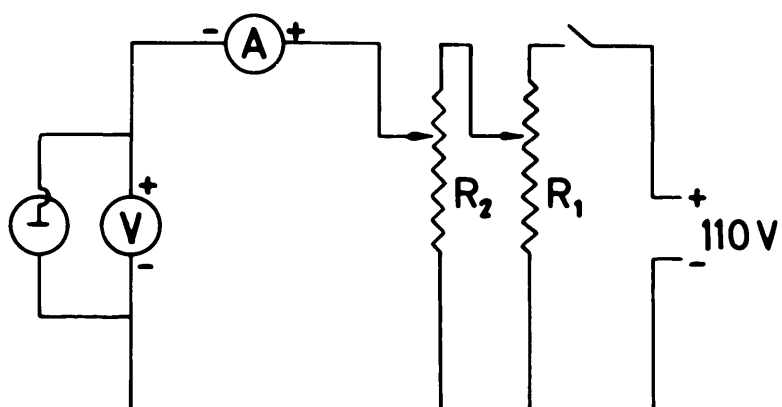


Figura 30

2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

2.1 Cinética de la reacción e influencia de la temperatura

Con objeto de estudiar la cinética de la reacción entre la superficie del estano y las soluciones acuosas de tiourea, así como la influencia en la misma de la temperatura, se han efectuado varias series de experimentos en ausencia de aire, con soluciones de concentración 0,22 M, a temperaturas de 40°, 50°, 60°, 75°, y 90°C. En la figura 31 se encuentran representados los resultados encontrados, figurando en ordenadas los pesos de los depósitos formados sobre el metal (Δ) expresados en μg de S/ cm^2 y en abscisas los tiempos correspondientes (t) expresados en minutos.

Como puede observarse hay un aumento brusco de reactividad al pasar de 60°C a 75°C. Por este motivo los resultados de las tres temperaturas inferiores se incluyen en la figura 32 a una escala mayor para poder efectuar su ajuste. Esto se ha realizado, por medio de la representación $\log \Delta$ frente a $\log t$ que aparece en la figura 33, a curvas parabólicas ya que la pendiente de estas representaciones es igual a 0,5 como se requiere en la ecuación [16]. Como puede verse en la figura 32 el ajuste efectuado es muy satisfactorio. Para las dos temperaturas más altas de estas series de experimentos (75° y 90°C), hemos supuesto una representación lineal debido a que a tiempos superiores a 180 minutos los resultados son erráticos, quizás por la eventual entrada de aire en el dispositivo experimental a tiempos largos y temperaturas altas. La posibilidad de un equilibrio de hidrólisis del

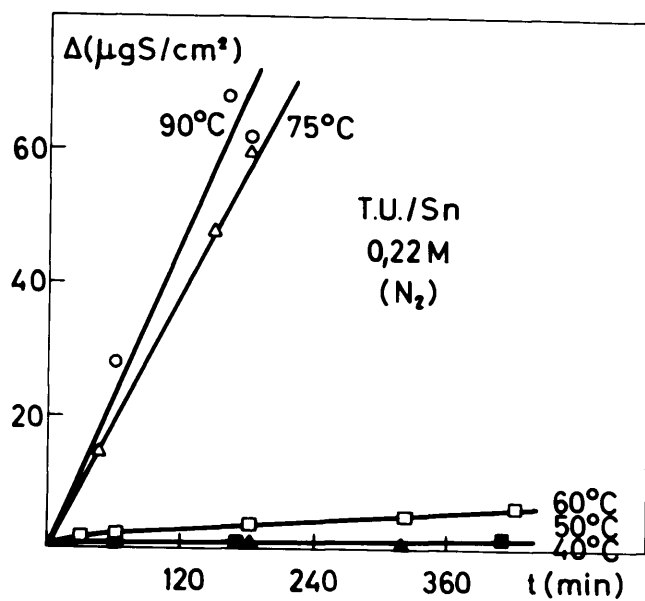


Figura 31

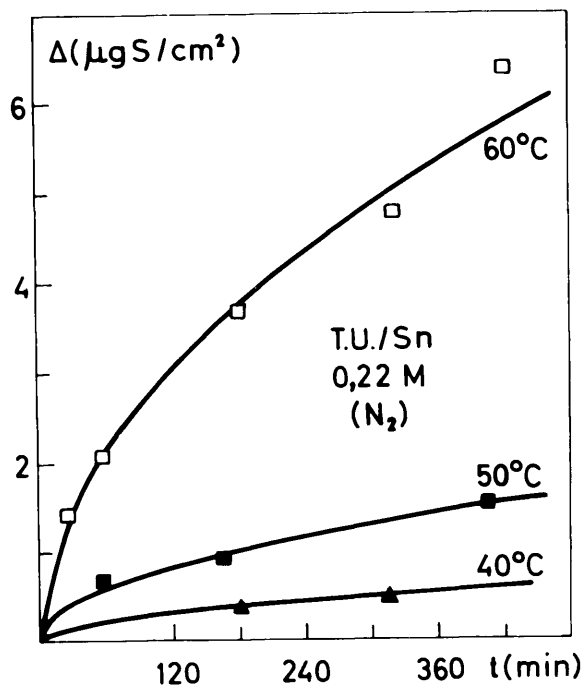


Figura 32

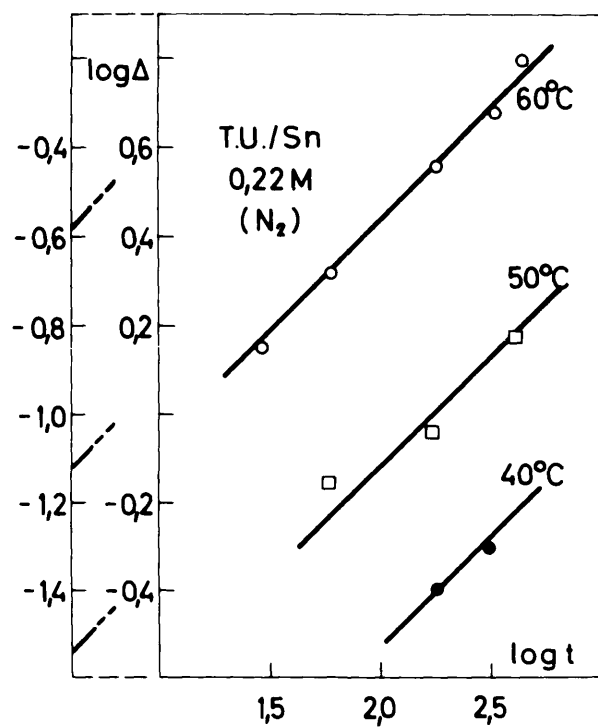


Figura 33

depósito fué descartada, al ser sometidas algunas muestras obtenidas a 90°C a la acción del agua destilada a esta temperatura durante tres horas, sin que se encontrara pérdida alguna de depósito al cabo de este tiempo. Sin embargo, un experimento se efectuó en dos etapas; una primera de tres horas que dió lugar a un depósito de cuantía normal para este tiempo, y con el mismo disco una segunda inserción de 3 horas 20 minutos, que dió en total un depósito de peso adecuado al tiempo total de reacción de 6 horas 20 minutos. Este hecho parece confirmar la supuesta dificultad de mantener la atmósfera inerte durante tiempos largos.

2.2 Influencia del oxígeno disuelto

Con objeto de conocer la influencia que el oxígeno del aire contenido en las disoluciones de tiourea tiene en la velocidad de reacción, se efectuaron cinco nuevas series de experimentos, sin expulsar el aire ni impedir su acceso, en el mismo intervalo de temperatura (40-90°C) y a la misma concentración (0,22 N). Los resultados de estos experimentos, que aparecen en la figura 34, muestran un aumento de reactividad con la temperatura mucho más suave que el que se obtenía en ausencia de aire, para el mismo intervalo. Los depósitos encontrados son del mismo orden que los descritos en aquel caso para temperaturas de hasta 60°C, pero muy inferiores a los de 75° y 90°C.

Mediante la representación $\log \Delta - \log t$ de la figura 35, puede efectuarse satisfactoriamente el ajuste de los puntos experimentales a las curvas parabólicas que aparecen en la figura 34.

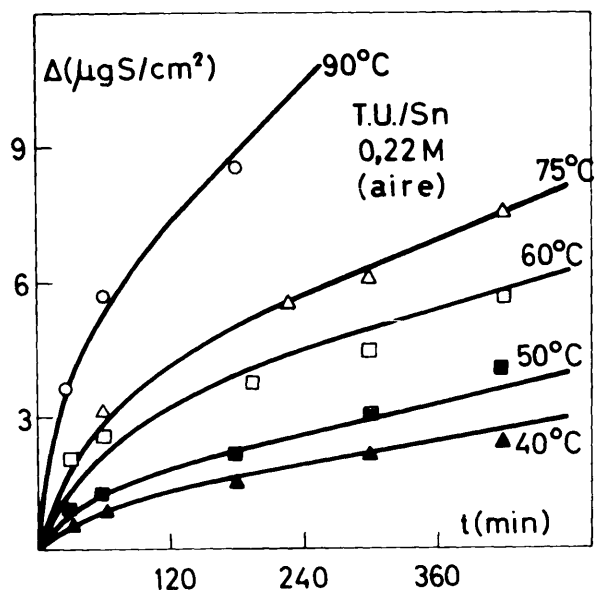


Figura 34

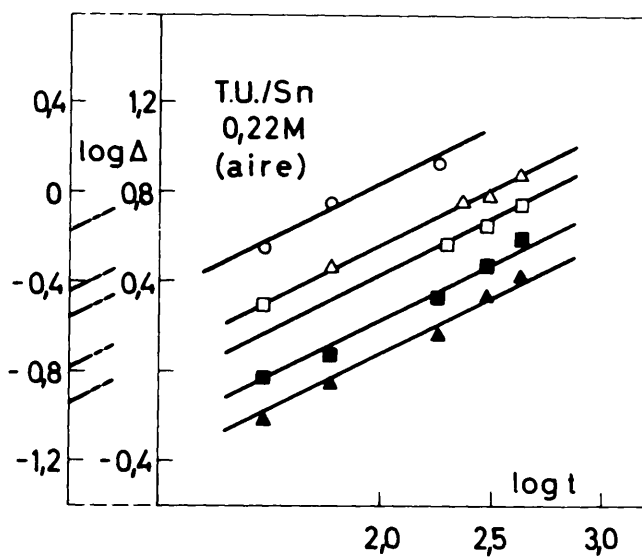


Figura 35

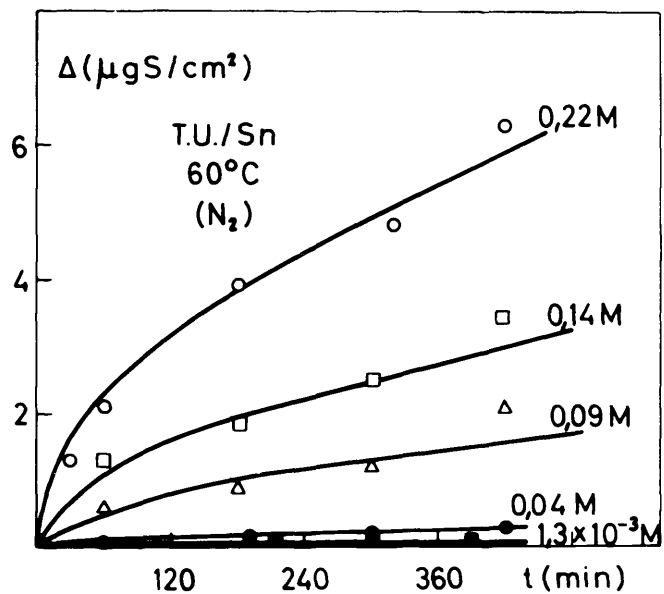


Figura 36

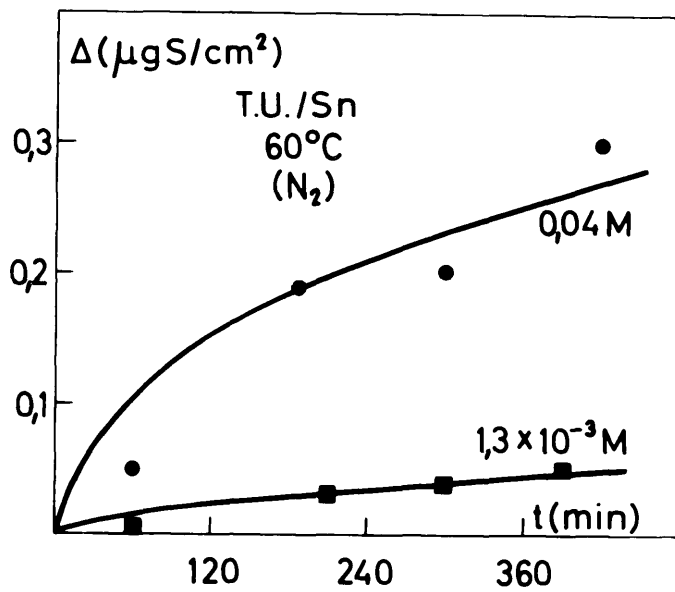


Figura 37

2.3 Influencia de la concentración

Como en el caso del plomo (Capítulo II) se ha estudiado la influencia de la concentración a dos temperaturas (60° y 90°C), tanto en ausencia como en presencia de aire.

2.3.1 En ausencia de aire

Se han realizado cinco series de experimentos a 60°C con soluciones de concentración 0,22; 0,14; 0,09; 0,04; y $1,3 \times 10^{-3}$ M. Los resultados obtenidos pueden verse en la figura 36, mientras que en la figura 37 se ha efectuado una representación con una escala de ordenadas más amplia con objeto de ajustar los resultados correspondientes a las dos concentraciones más bajas. En la figura 38 se hace la representación $\log \Delta$ frente a $\log t$, en que se pueden trazar rectas de pendiente 0,5 lo que permite ajustar curvas parabólicas a los resultados de las figuras 36 y 37.

Cuatro series de experimentos a 90°C con disoluciones de concentraciones 0,22; 0,14; 0,09 y 0,04 M han sido efectuados también en ausencia de aire. Sus resultados aparecen en la figura 39, en que puede verse que es posible ajustarlos a líneas rectas.

2.3.2 En presencia de aire

En primer lugar, se han efectuado cinco series de experimentos a 60°C con disoluciones aireadas de concentraciones 0,22; 0,14; 0,09 0,04 y $1,3 \times 10^{-3}$ M, mostrándose los resultados hallados en la figura 40. El orden de reactividades a esta temperatura es aproximadamente igual que el encontrado en el mismo estudio en ausencia de aire (fig 36), si

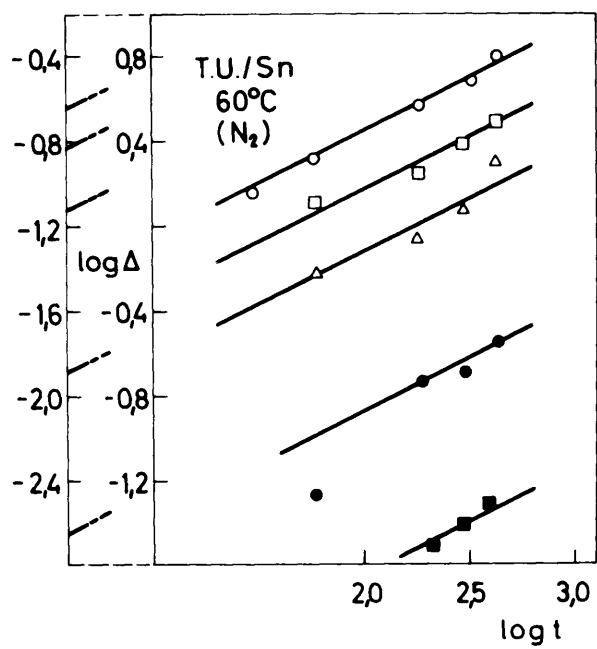


Figura 28

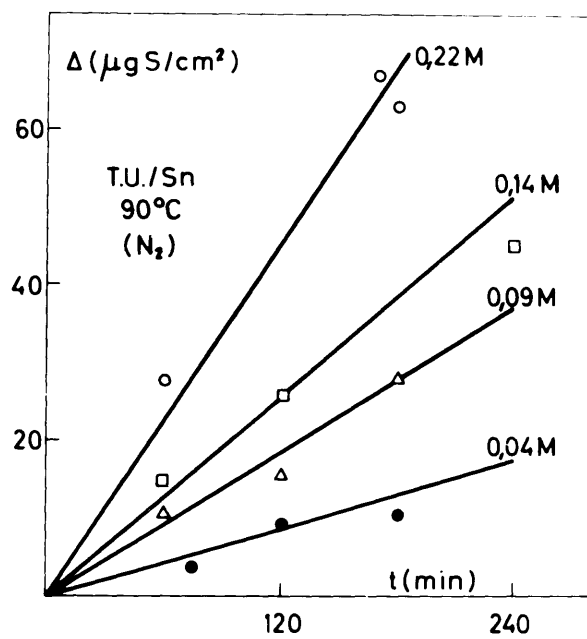


Figura 29

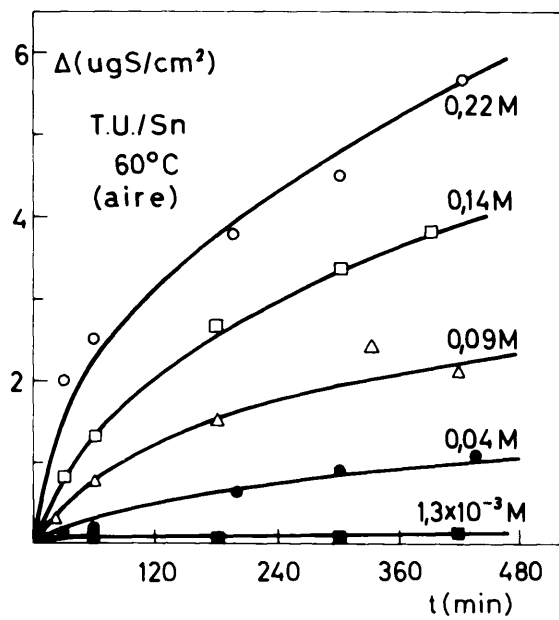


Figura 40

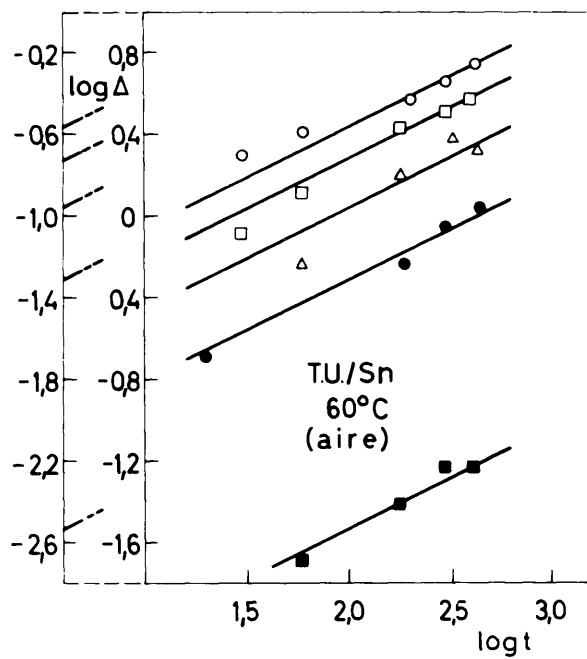


Figura 41

bien, como también se observa comparando ambas figuras la influencia de la concentración se manifiesta en forma distinta.

Mediante la representación $\log \Delta - \log t$ de la figura 41 se han ajustado los resultados de la figura 40 a cinéticas parabólicas, pudiendo verse que la interpolación es satisfactoria.

La influencia de la concentración en presencia de aire ha sido estudiada también a 90°C y valores de aquella de 0,22; 0,14; 0,09 y 0,04 M. Los resultados se encuentran representados en la figura 42, habiéndose podido ajustar también a parábolas mediante la representación de la figura 43. Debido a la proximidad de los resultados para las dos concentraciones más bajas, 0,04 y 0,09 M se traza una sola curva para ambas.

2.4 Apariencia microscópica de los depósitos

La superficie del cátodo después de su pulido electroquímico presenta los límites de grano puestos de manifiesto por esta operación muy nítidos. Con objeto de observar la evolución del depósito formado en ausencia de aire con el transcurso del tiempo, en la fotografía 4 (200 X) aparece la iniciación de formación de colores de interferencia según los granos, que en este caso presentan débil color marrón los más atacados y el aspecto inicial los demás. Al avanzar la cinética el número de granos atacados es mayor y además éstos presentan un color azul claro.

Seguidamente, en las mismas condiciones de ausencia de aire la fotografía 5 (100 X) presenta un mosaico de colores distribuidos según los granos, observándose a algunos de éstos sin atacar. Esta misma muestra puede observarse en la fotografía 6 con 1000 aumentos para

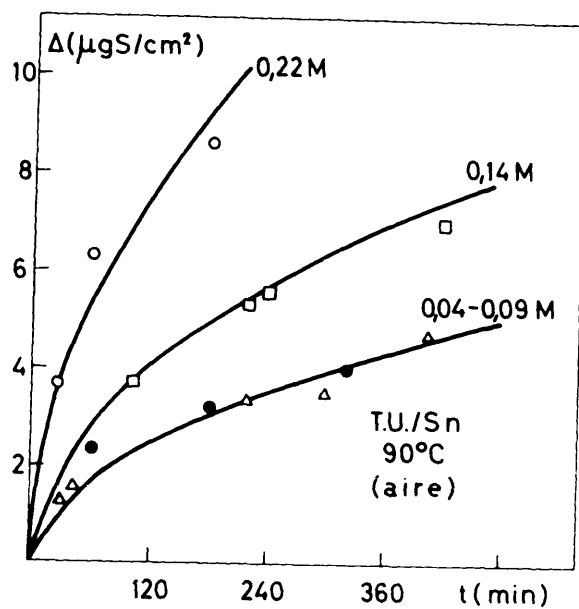


Figura 42

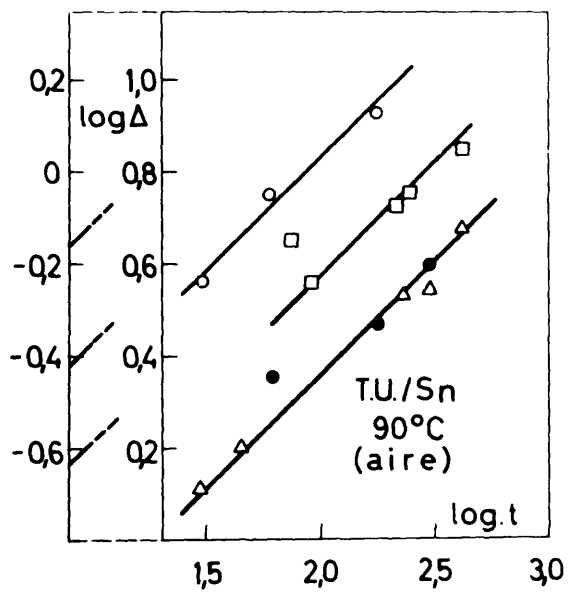


Figura 43

poner de manifiesto los detalles del tipo de ataque.

Por otro lado, en presencia de aire no se manifiestan colores de interferencia, sino leves manchas marrones que no siguen los límites de grano y que aparecen esporádicamente. Como se recordará por las curvas de la figura 34, en estas condiciones el ataque es mucho menor que en ausencia de aire por lo que no eran de esperar manifestaciones visibles de interés en las muestras. Sin embargo, en bastantes ocasiones, se han localizado laminillas cristalinas de contornos muy regulares.

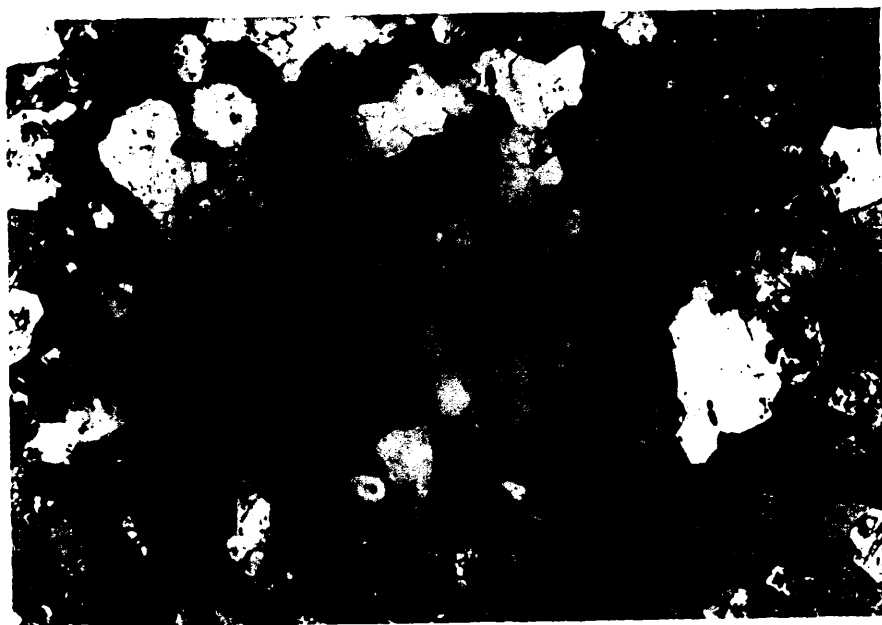
En la tabla XVIII se consignan las condiciones correspondientes a los depósitos que aparecen en las microfotografías descritas.

TABLE XVIII

Fotografía nº	Disolución	Atmósfera	Concentración (N)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Δ ($\mu\text{g S/cm}^2$)	aumento.
4	T. U.	H ₂	0,22	30	60	1,4	200 X
5	T. U.	H ₂	0,22	180	75	60	100 X
6	T. U.	H ₂	0,22	180	75	60	1000 X



Fotografia 4



Fotografia 5



Fotografia 6

3. ELABORACION E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

3.1 Influencia de la temperatura

A partir de las ordenadas en el origen de las rectas de la figura 33, que corresponden al término $1/2 \log k_d$ de la ecuación [14], se hallan los valores de esta constante que corresponden a las temperaturas de 40°, 50°, y 60°, que se consignan en la tabla XIV - junto con los valores de k_p correspondientes a las temperaturas de 75° y 90°C, tanto en unidades de laboratorio, como en unidades prácticas.

TABLA XIV

Concen- tración (M)	Tempe- ratura (°C)	Atmós- fera	k_p ($\mu\text{gcm}^{-2}\text{min}^{-1}$)	k_p' ($\text{gcm}^{-2}\text{seg}^{-1}$)	k_d ($\mu\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{min}^{-1}$)	k_d' ($\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{seg}^{-1}$)
0,22	40	H ₂	-	-	$8,3 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-17}$
"	50	"	-	-	$5,9 \times 10^{-3}$	$9,8 \times 10^{-17}$
"	60	"	-	-	$7,9 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-15}$
"	75	"	0,31	$5,1 \times 10^{-9}$	(a)	(a)
"	90	"	0,38	$6,3 \times 10^{-9}$	(a)	(a)

(a) valores muy altos

En la figura 44 se efectúa la representación $\log k_d$ frente al inverso de la temperatura absoluta $1/T$, encontrando de la pendiente de la recta, teniendo en cuenta la ecuación de Arrhenius [18], una energía

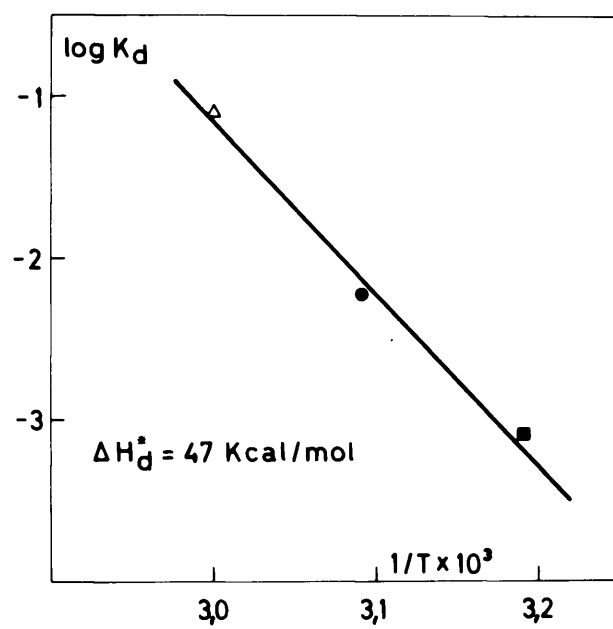


Figura 44

de activación $\Delta H_d^* = 47$ Kcal/mol; valor muy alto, pero que era de esperar si se tiene en cuenta el gran salto en la reactividad que se apreciaba en la figura 31 al pasar de 60° a 75°C.

Si como en otras ocasiones hacemos uso de la ecuación cuadrática [7] para interpretar los resultados

$$\frac{\Delta^2}{k_d} + \frac{\Delta}{k_r} = t$$

veremos que a las temperaturas más bajas (40°, 50° y 60°C) la cinética, como ya se dedujo de la representación de la figura 33, sigue una ley parabólica y el mecanismo viene determinado por el transporte de material a través de la película de reacción, siendo nulo el término Δ/k_r de la ecuación [7].

Sin embargo, basta una pequeña elevación de temperatura (15°C) para que se pase bruscamente de un peso de depósito aproximadamente de $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ a uno de $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ y de una cinética parabólica regida por difusión a una lineal regida por la reacción de formación de sulfuro según la ecuación [6] $\Delta = k_r t$, con anulación del término que da cuenta del transporte.

El comportamiento anterior evidentemente no sigue un curso natural, por lo que hace sospechar que en ese pequeño intervalo de temperatura tiene lugar bien un cambio en el tipo de depósito, de coherente a poroso, bien una transición en la estructura cristalina o en la estequiometría del compuesto o bien ambas cosas, determinando un cambio de mecanismo.

Por otro lado el valor de la energía libre para el ΔnS , que aparece en la tabla III, es excepcionalmente bajo, lo que denota la pequeña estabilidad del compuesto.

En cuanto al mecanismo por el cual tiene lugar la formación de sulfuro, en ausencia de oxígeno, hay que postular en forma análoga a como se hizo en el caso del plomo, que los iones SH^+ procedentes de la disociación de la tiourea según el equilibrio [19] crean un campo eléctrico en la interfase externa capaz de desplazar hacia dicha interfase cationes Sn^{++} mientras las vacantes catiónicas viajan hacia el metal según un mecanismo de Wagner para un semiconductor tipo-p como es el SnS (tabla II).

3.2 Influencia del oxígeno disuelto

Como vimos en las figuras 34 y 35 los resultados experimentales en presencia de aire podían ajustarse satisfactoriamente a curvas parabólicas. A partir de las ordenadas en el origen de la figura 35 se calculan los valores de k_d que, para cada una de las temperaturas, figuran en la tabla IX.

TABLA IX

Concentración (M)	Temperatura (°C)	Atmósfera	k_d ($\mu\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{min}^{-1}$)	k_d^* ($\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{seg}^{-1}$)
0,22	40	aire	$1,3 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-16}$
"	50	"	$2,7 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-16}$
"	60	"	$7,9 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-15}$
"	75	"	0,13	$2,1 \times 10^{-15}$
"	90	"	0,47	$7,8 \times 10^{-15}$

La representación $\log k_d$ en función de $1/T$ que aparece en la figura 45 permite trazar una línea recta de cuya pendiente, como en ocasiones anteriores, se calcula para la energía de activación un valor

$$\Delta H_d^{\ddagger} = 16 \text{ Kcal/mol.}$$

En primer lugar puede verse que en presencia de aire, en el intervalo de temperatura estudiado, la reacción viene determinada por la difusión a través de la película formada, lo que indica un impedimento por parte de la misma para el acceso de material a la interfase interna. Ahora bien, tal impedimento puede proceder de diversas causas: a) carácter coherente de la película formada; b) existencia de cavidades en la interfase metal/película; c) baja conductividad de la misma, ligada o no con a) ó b).

La posibilidad del caso a) debe ser descartada ya que el depósito formado por su carácter mixto de óxido y sulfuro está ya alejado por este hecho de las condiciones para la formación de una capa coherente, teniendo en cuenta además que, como se decía al comienzo de este Capítulo, el óxido según las condiciones se presenta en forma de placas o dendritas.

Por el contrario, la posibilidad de existencia del caso - b) formación de cavidades viene avalada porque tanto el SnS como el SnO son semiconductores tipo-p, en los cuales existe simultáneamente a la conducción electrónica una afluencia de vacantes catiónicas en dirección a la interfase metal/película, donde la probabilidad de coalescer y por tanto formar cavidades es grande. Este hecho fue puesto ya de manifiesto por Soggs y cols. (85). En este caso el paso de cationes desde el metal a la capa de reacción se vería impedido en parte al disminuir las posibilidades de transporte.

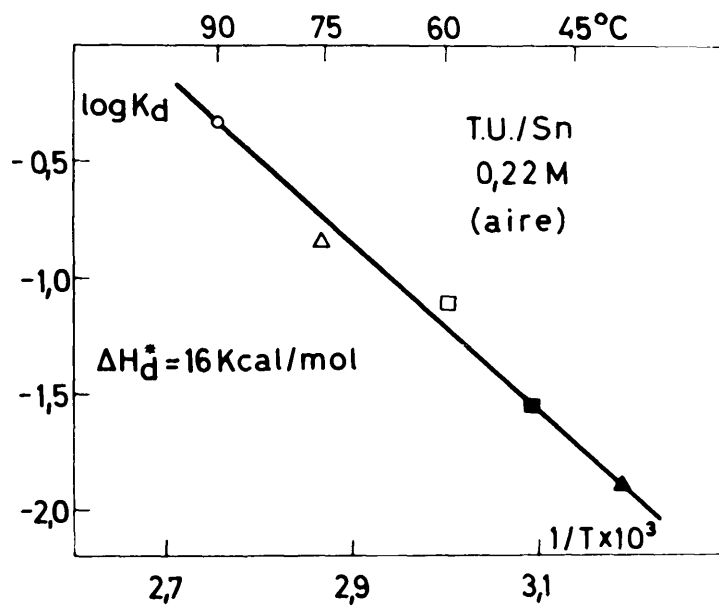


Figura 45

En cuanto al mecanismo mediante el cual la tiourea disuelta proporciona su azufre a la interfase externa nada se opone a admitir el propuesto en el capítulo anterior (II.3.2.) para el caso del - plosco [26] .

3.3 Influencia de la concentración

3.3.1 En ausencia de aire

Los valores de k_d obtenidos a partir de la representación $\log \Delta$ frente a $\log t$ de la figura 38, se consignan en la tabla XXI.

TABLA XXI

Temperatura (°C)	Concentración (M)	Atmósfera	k_d ($\mu\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{min}^{-1}$)	k_d' ($\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{seg}^{-1}$)
60	0,22	N_2	$8,0 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-15}$
"	0,14	"	$2,2 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-16}$
"	0,09	"	$6,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-16}$
"	0,04	"	$1,8 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-18}$
"	$1,3 \times 10^{-3}$	"	$5,2 \times 10^{-6}$	$8,6 \times 10^{-20}$

En la figura 46 se efectúa la representación de k_d frente a la concentración, mientras que en la figura 47 se consignan los valores de $\log k_d$ frente a $\log C$ con objeto de intentar obtener una expresión que relacione la constante de velocidad con la concentración. En efecto, como puede verse en esta última figura puede interpolarse una línea - recta de pendiente igual a tres, a partir de la cual se traza la curva

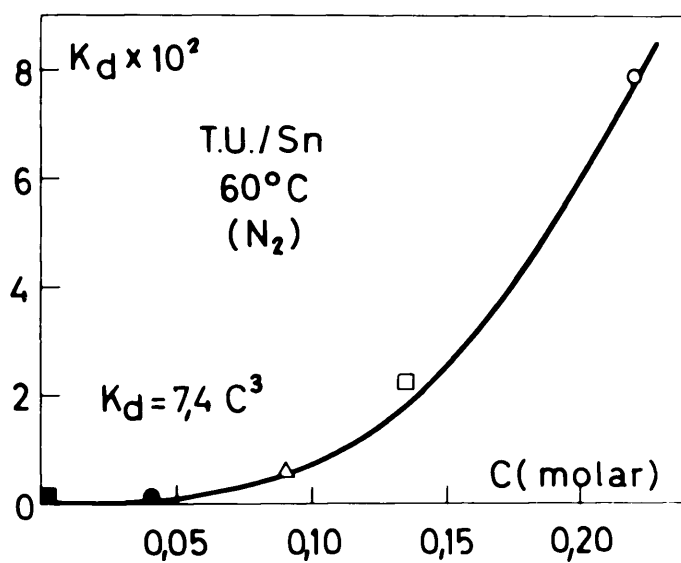


figura 46

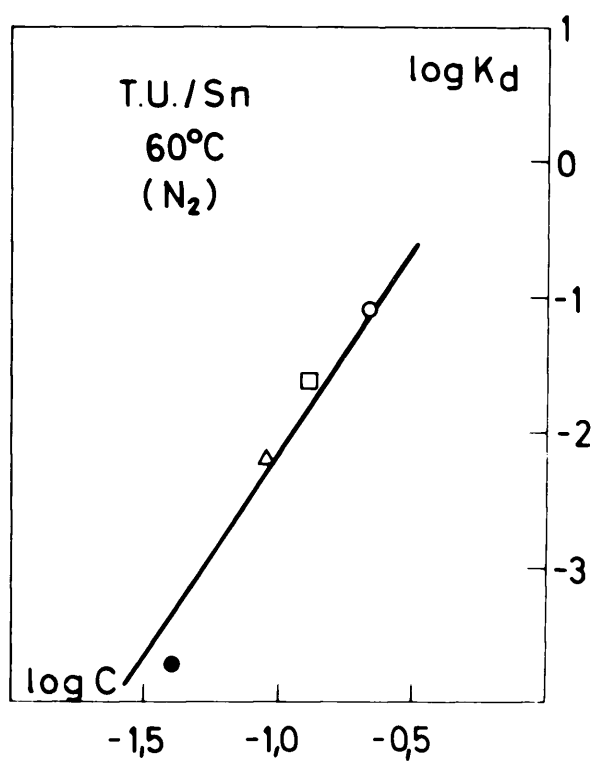


figura 47

de la figura 46 que se ajusta bien a los puntos consignados. La ordenada en el origen de la representación $\log k_d - \log C$ nos da el logaritmo del coeficiente de la expresión, con lo que esta será:

$$k_d = 7,4 \ C^3 \quad [33]$$

ó bien,

$$k_d' = 1,2 \times 10^{-13} \ C^3 \quad [34]$$

La forma de la figura 46 muestra que el aumento en la concentración determina un incremento muy considerable de la velocidad de reacción, lo que denota por tanto que el valor de la conductividad crece mucho por la presencia del componente negativo, tal vez al sobrepasarse la estequiometría del compuesto en las proximidades del metal.

Por otro lado, como vimos en la figura 39, a 90°C se obtenían líneas rectas para todas las concentraciones. A partir de ellas se calculan los valores de k_p que aparecen en la tabla XVII.

En la figura 48 se efectúa la representación de la constante para la reacción en la interfase k_p frente a los valores de la concentración. Como puede verse, los puntos se ajustan muy bien a una línea recta que pasa por el origen y cuya expresión es la siguiente:

$$k_p = 1,7 \ C \quad [35]$$

ó bien,

$$k_p' = 2,8 \times 10^{-8} \ C \quad [36]$$

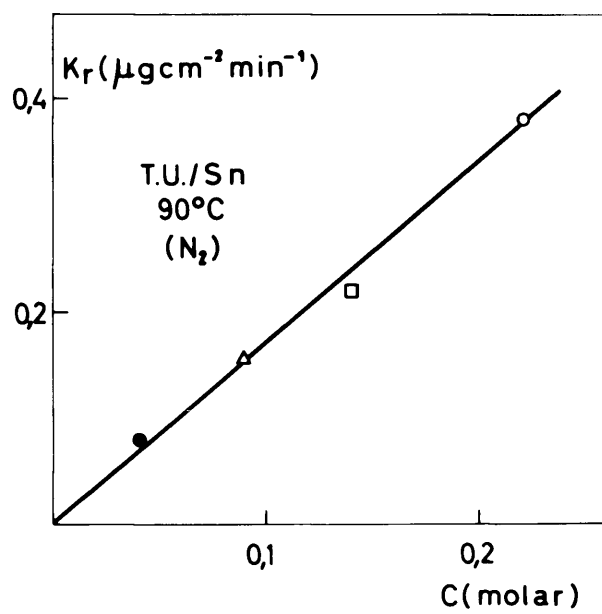


figura 48

TABLA XXII

Temperatura (°C)	Concentración (M)	Atmósfera	k_r ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$)	k_r' ($\text{g cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$)
90	0,22	N ₂	$3,8 \times 10^{-1}$	$6,3 \times 10^{-9}$
"	0,14	"	$2,2 \times 10^{-1}$	$3,6 \times 10^{-9}$
"	0,09	"	$1,6 \times 10^{-1}$	$2,6 \times 10^{-9}$
"	0,04	"	$8,0 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-9}$

Como ha podido apreciarse al comparar la influencia de la concentración en las constantes de velocidad, tanto en el caso del estado como en el capítulo anterior en el caso del plomo, las curvas cóncavas con expresiones cúbicas de la concentración van siempre asociadas con la velocidad de difusión. Quizás fuera este factor en apoyo de una hipótesis de inhibición si no fuera por la concordancia en el valor del exponente, que debería responder por su insistencia realmente a un tipo de mecanismo apoyado en un equilibrio y no a un fenómeno más grosero como una inhibición por bloques.

3.3.2 En presencia de aire

Como vimos en las figuras 40 y 41 los resultados encontrados en presencia de aire se ajustan bien a curvas parabólicas. De la última figura se obtienen como de costumbre los valores de k_d que se incluyen en la tabla XXIII.

TABLA XXIII

Temperatura (°C)	Concentración (M)	Atmósfera	k_d ($\mu g^2 cm^{-4} min^{-1}$)	k'_d ($g^2 cm^{-4} seg^{-1}$)
60	0,22	aire	$7,9 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-15}$
"	0,14	"	$3,6 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-16}$
"	0,09	"	$1,2 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-16}$
"	0,04	"	$2,4 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-17}$
"	$1,3 \times 10^{-3}$	"	$8,7 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-19}$

Analogamente, a partir de la figura 43 se obtienen los valores de k_d que para la serie de experimentos efectuados a 90°C aparecen en la tabla XXIV.

TABLA XXIV

Temperatura (°C)	Concentración (M)	Atmósfera	k_d ($\mu g^2 cm^{-4} min^{-1}$)	k'_d ($g^2 cm^{-4} seg^{-1}$)
90	0,22	aire	$4,7 \times 10^{-1}$	$7,8 \times 10^{-15}$
"	0,14	"	$1,5 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-15}$
"	0,09 - 0,04	"	$5,4 \times 10^{-2}$	$9,0 \times 10^{-16}$

En la figura 49 se han representado los valores de k_d obtenidos para 60°C (tabla XXIII) frente a los correspondientes valores de la concentración; mientras que en la figura 50 se efectúa la misma representación para los valores obtenidos a 90°C (tabla XXIV).

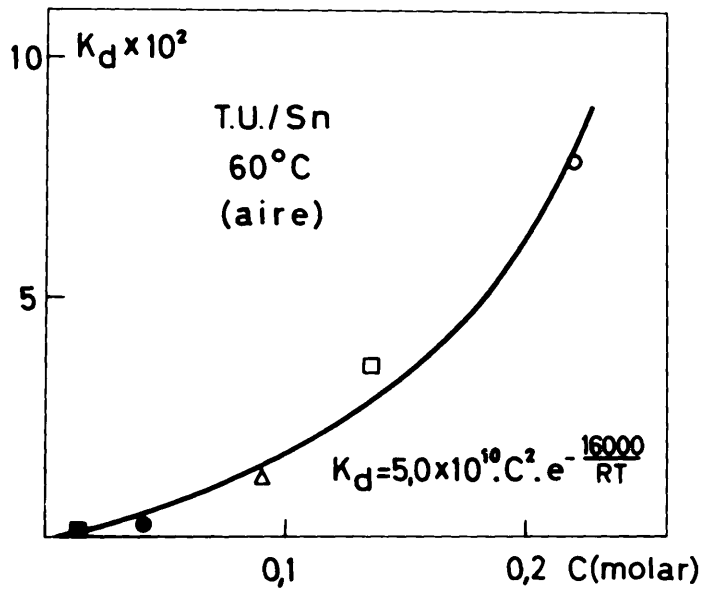


Figura 49

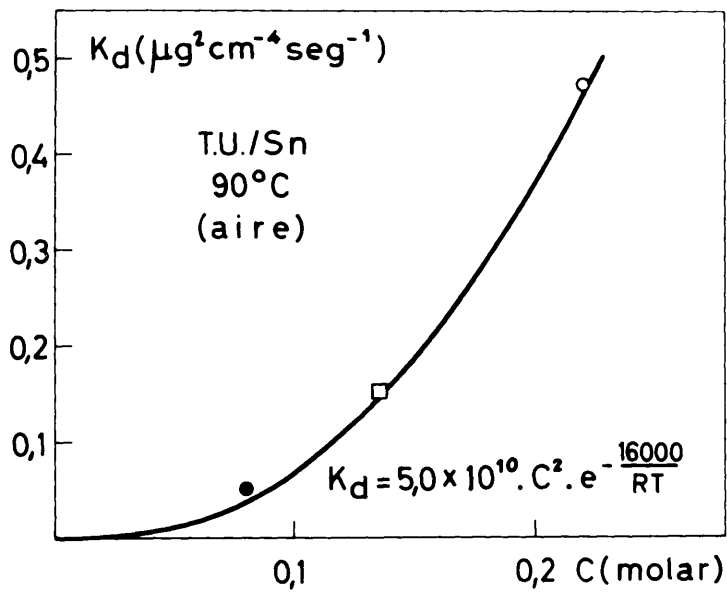


Figura 50

La distribución de los puntos hallados en ambas gráficas nos indujo a tratar de interpolar curvas que respondieran a una expresión determinada, para lo cual en la figura 51 se representaron conjuntamente los valores $\log k_d$ frente a $\log C$ para las dos temperaturas, encontrándose que por ambas series de puntos podían trazarse dos rectas de pendiente igual a 2.

Por ello, haciendo uso, como en el caso del plomo (II.3.3.2) de la ecuación de Arrhenius [18]:

$$k_d = A e^{-\frac{\Delta H_d^\ddagger}{RT}}$$

y suponiendo para el factor de frecuencia A una expresión [29]:

$$A = B \cdot C^n$$

al aplicar logaritmos, se tiene [30]:

$$\log k_d = \log B + n \log C - \frac{\Delta H_d^\ddagger}{2,3 RT}$$

y sustituyendo $\log k_d$ y $\log C$ por parejas de valores tomados de la figura 51, junto con el valor que para la energía de activación ($\Delta H_d^\ddagger = 12$ kcal/mol) se obtuvo en (3.2), se encuentra para B un mismo valor para ambas temperaturas por lo que se llega a la expresión

$$k_d (\mu g^2 cm^{-4} min^{-1}) = 5,0 \times 10^{10} \cdot C^2 \cdot e^{-\frac{16.000}{RT}} \quad [37]$$

en unidades de laboratorio, y a

$$k_d' (g^2 cm^{-4} seg^{-1}) = 8,3 \times 10^{-4} \cdot C^2 \cdot e^{-\frac{16.000}{RT}} \quad [38]$$

en unidades prácticas, que da cuenta simultáneamente de las influencias de la concentración y temperatura en la velocidad de reacción de las soluciones aireadas de tiourea con el estaño.

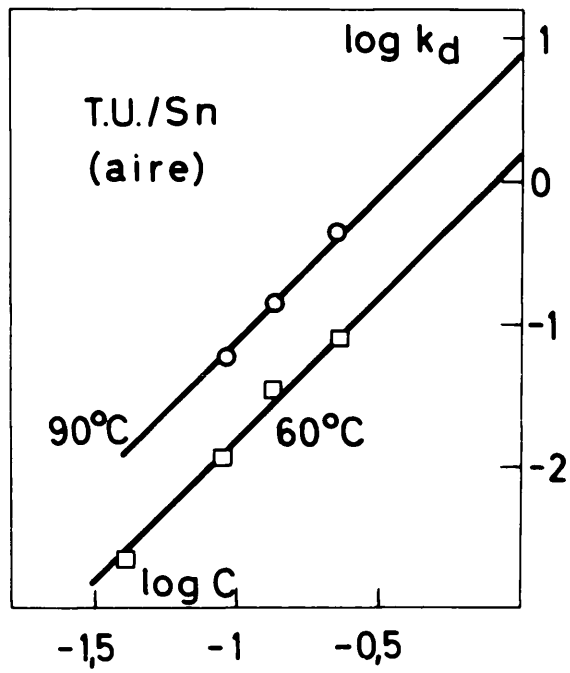


Figura 51

3.4 Resumen

En la tabla XIV se efectua un resumen de los resultados encontrados en el curso del estudio de la reacción entre las soluciones acuosas de tiouras y el estafío.

Tabla XIV

Concentración (M)	Estado fases	Ley cinética	Tipo de depósito (Xcal/mol)	ΔH_d°	k_F-C	k_d-C
0,22	H_2	par-lin-erret	cobo-par	47	-	-
"	aire	par.	invisibili	16	-	-
$1,3 \times 10^{-1}$ M	H_2	par.	coheren	-	-	$7,4 \times 10^3$
"	aire	par.	invisibil	-	-	$5,0 \times 10^{10} C^2$
$1,0 \times 10^{-2}$ M	H_2	lin.	poroso	-	$1,7 C$	-
"	aire	par.	invisibili	-	-	$5,0 \times 10^{10} C^2$

Al comparar los experimentos en ausencia y presencia de aire que aparecen en la tabla, para restantes condiciones iguales se puede observar que el oxígeno del aire dificulta la reacción; así, mientras en la influencia de la temperatura en la primera fila (H_2) se pasa de una ley parabólica a una lineal y a resultados erráticos, en la segunda fila (aire) se tiene una ley parabólica. Además, mientras el depósito pasa de coherente a poroso en ausencia de aire (1ª fila) es invisible por su carácter muy delgado en presencia de aire (2ª fila). Si examinamos las filas 2ª y 3ª

vemos que aunque en ambas la ley cinética es parabólica, en ausencia de aire se observa la presencia de una película coherente, mientras que en presencia del mismo el orden de espesor no permite observación de la película formada. Las filas 5ª y 6ª muestran que mientras que la reacción en ausencia de aire da lugar a un óxido poroso con ley lineal de crecimiento, en presencia de aire la ley es parabólica y la película invisible. Estos resultados se ajustan en general a la secuencia [9] aunque es de resaltar en este caso la ausencia de leyes cuantitativas como transición entre las parabólicas y lineales.

El hecho de la disminución en la velocidad de sulfuración por la presencia del oxígeno disuelto se comprende bien si se tiene en cuenta por una parte, que la afinidad del metal por el oxígeno es muy superior que por el azufre, como se desprende de los valores de la energía libre de formación de los óxidos y de los sulfuros (tabla III). Por este mismo hecho tendríamos disminuida la posibilidad de formación de sulfuro en presencia de óxido que simultáneamente se va formando.

Además, por otro lado, la conductividad del óxido es mucho menor que la del sulfuro como se desprende de los datos de la tabla II máxime, si se tiene en cuenta la variación de la conductividad con la temperatura en los semiconductores.

Ambas causas reforzándose explican bastante bien la influencia de la presencia de aire en las disoluciones de tioúrea en la reactividad de este compuesto con el estato.

Sin embargo las propiedades del sulfuro estannoso formado dependen mucho del medio que le rodea, según se desprende de las investigaciones de Anderson y Morton (89) (90) al estudiar su conductividad, pues la magnitud de ésta puede pasar de valores tan bajos como $7,6 \times 10^{-6}$

con fuertes tratamientos reductores, hasta $2,1 \times 10^{-1}$ que presenta a temperatura ambiente. No obstante, en un compuesto tal que aún admitiendo pocas variaciones en su estequiometría es tan sensible a ellas, no debe nunca desecharse la influencia que en su comportamiento tengan el carácter semiconductor que presente en las primeras capas muy próximas al metal y aquél que vaya apareciendo al crecer las películas y acercarse al no metal procedente del medio exterior, ya sea azufre u oxígeno, lo cual puede dar lugar a efectos como el observado en la figura 31 al estudiar la influencia de la temperatura.

IV. LA REACCIÓN CON EL HIERRO

En contraste con lo que sucedía en el caso del plomo y más acentuadamente en el del níquel, la reacción de sulfuración del hierro ha sido ampliamente estudiada, tanto con azufre elemental, como con H_2S y distintos compuestos orgánicos. Sin embargo, no se ha encontrado en la bibliografía ningún trabajo que trate directamente de la reacción con soluciones de tioúreas y derivados, sino relativos a la acción inhibitoria de estos compuestos en la corrosión del hierro por ácidos fuertes (91) (92) y en las reacciones de electrodeposición del mismo metal (93).

La reacción de sulfuración del hierro con vapor de azufre ha sido estudiada por Hauffe y Bahnel (94), Pfeiffer e Ilsechner (95), Meussener y Birchenall (96) y Brückman y Rosanski (97), que si bien coinciden en asignar un mecanismo de difusión de cationes Fe^{++} hacia la interfase externa, del tipo preconizado por Wagner, no llegan a esclarecer la manera por la que tiene lugar la continuación del proceso - después de la formación de capas más gruesas parcialmente separadas del metal. En las primeras etapas la reacción obedece una ley parabólica.

Bravnicka (98) (99), al estudiar la reacción del acero con azufre fundido, encuentra que la formación de sulfuro tiene lugar - también de acuerdo con una ley parabólica en una primera etapa, después de lo cual se producen roturas de la película y comienza la formación de nuevas capas en los lugares descubiertos por el efecto anterior. Mediante el examen con rayos-X detectó una primera capa de FeS sobre la cual se formó otra de composición $FeS_{1,15-1,18}$ y posteriormente FeS_2 .

En conjunto la cinética se compone de sucesivas parábolas que coinciden con la formación de roturas y su soldadura y continuación del proceso.

La reacción del hierro con azufre elemental disuelto en hidrocarburos parafínicos ha sido estudiado por Campbell y cols.(100) y por Llopis y cols.(32), encontrando los primeros autores que la reacción obedece a una ley de tipo cuadrático [7], mientras que los segundos suponen que el fenómeno adquiere un carácter muy complejo debido a la reacción que tiene lugar entre el azufre elemental y las parafinas por encima de los 150°C, para dar lugar a H_2S y a compuestos muy fijos del tipo de mercaptanos y polisulfuros de radicales más o menos largos. Por debajo de 150°C la reacción que inicialmente es muy rápida se detiene pronto para depósitos del orden de $1,2 \mu g$ de S/cm^2 y no progresa. Sin embargo, cabe considerar que en el desacuerdo apuntado, el distinto método experimental utilizado por ambos autores puede, en cierto modo, ser responsable de la diferencia de resultados.

Drevnieks y Sasans (101) estudian la reacción del acero con H_2S en el intervalo comprendido entre los 250°C y 500°C encontrando - cinéticas sucesivamente parabólicas y lineales, mientras que Arm y cols (102) obtienen una ley lineal para esta reacción entre los 500° y - 760°C con formación de una capa densa junto al metal y sobre ella una capa porosa de tipo cristalino.

Toyoguchi y cols.(102), Campbell y cols.(100), Llopis y cols.(32), Paladini y cols.(103) y Salah y cols.(104) estudian la reacción del hierro con disoluciones de compuestos orgánicos del tipo de polisulfuros y mercaptanos, coincidiendo en general en la importante influencia de la presencia de oxígeno en la reactividad de estos compuestos.

Respecto a la oxidación del hierro es inútil y sería innecesario intentar pasar revista al enorme número de trabajos que por el gran interés técnico del tema se vienen publicando en todas las revistas; sin embargo, parece interesante comentar algunos aspectos que puedan relacionarse con los experimentos de sulfuración que efectuamos en presencia del oxígeno del aire.

Gilroy y Wayne (105) que estudian la oxidación del hierro con oxígeno gaseoso a temperatura ambiente, hallan una ley logarítmica inversa para su cinética de reacción y suponen la formación de γ - Fe_2O_3 en la película. Sewall y Cohen (106) trabajando a 200°C encuentran que la oxidación depende de la orientación de los cristales, no sólo en cuanto a velocidad sino también en cuanto a composición del óxido formado, mientras que Davies y cols. contrastando las medidas de espesor por varios métodos encuentran que el fenómeno sigue una ley logarítmica entre 175° y 300°C y parabólica a 325° y 350°C . Los depósitos presentan colores de interferencia y distinta composición según la distancia a que se encuentran las respectivas capas del metal base.

Caule y cols. (107) llegaron en su estudio hasta los 470°C en que las cinéticas presentan forma sigmoide que implica que la velocidad aumenta después de haberse formado una cierta cantidad de óxido. Caplan y Cohen (108) encuentran que a 500°C la constante de velocidad decrece debido a pérdidas de contacto entre el óxido y el metal, formándose poros que no se llegan a obturar, por lo que cesa el paso de hierro a la capa de óxido.

La acción del agua destilada sobre el hierro, en ausencia de oxígeno ha sido estudiada por Linnebon (109) entre 25° y 300°C , que llega a la conclusión de que a temperatura baja se forma $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mientras que

desde 60° hasta 300°C aparece Fe_3O_4 ; por otro lado Kruger (110) en un estudio análogo encuentra que el ataque depende de la orientación cristalina, y Strauss y Bloom (111) con agua en presencia de oxígeno a temperatura ambiente, observan que después de 6 horas de inmersión de las láminas de hierro, el pH se había elevado a 9,4, que corresponde aproximadamente a una solución saturada de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, habiéndose consumido todo el oxígeno presente. Por su parte Coriou y cols. (112) determinan que existe un mínimo en la acción del oxígeno disuelto hacia aproximadamente 10 mg/l después de lo cual la reacción aumenta de nuevo.

1. TECNICA Y METODO EXPERIMENTAL

1.1 Preparación del metal

El hierro utilizado en nuestros experimentos procede de la Casa alemana Deutsche Edelstahlwerke de Stuttgart, presentando según la citada Casa como principales impurezas 0,02% de C y 0,1% de Mn. Las láminas de 0,5 mmx de espesor se troquelaron, obteniéndose discos de 25 mmx de diámetro a los que se hizo una perforación junto al borde para su manejo mediante un hilo de platino.

Los discos se sometieron, en primer lugar, a pulido mecánico en una pulidora vibratoria Washon utilizando inicialmente papel Silcarbo Fuchler de grado 400 y posteriormente de grado 600, efectuando la operación bajo agua. A continuación se desengrasaron con benceno y lavaron con acetona y agua destilada.

Después del pulido mecánico se sometieron a pulido electroquímico, siguiendo el método propuesto por Serra y Feliú (113) (114). El baño se prepara añadiendo lentamente y con agitación a 100 ml de alcohol metílico, 100 ml de ácido sulfúrico concentrado, en un recipiente refrigerado con hielo fundente. La mezcla obtenida se deja en reposo durante 24 horas, transcurridas las cuales se añaden 600 ml de alcohol etílico absoluto, agitando y refrigerando la vasija.

Se ponen 250 ml de la mezcla en un vaso de 400 cm³, que se coloca sobre el plato de un agitador magnético. Un pequeño ímán recubierto de vidrio permite efectuar la agitación del líquido durante el pulido.

Como ánodo actúa el disco que se va a pulir, en posición vertical, y como cátodo un cilindro de acero inoxidable, de 3 cm de ancho que se ajusta a las paredes del vaso.

Se utiliza un circuito en serie dispuesto como muestra la figura 52, en que van intercalados un voltímetro de escala 0-50 V y un amperímetro de escala 0-50 A.

1.2 Preparación de las disoluciones

Las disoluciones de reacción se prepararon utilizando tiourea³⁵ S de la primera partida descrita en el Capítulo (II(1.2.)). Las características de las mismas se encuentran reunidas en la tabla XXVI.

TABLA XXVI

Concentración (M)	Peso de tiourea (mg/30 ml)	Actividad específica		Relación $\frac{(\text{cts/min})}{(\mu\text{gS/cm}^2)}$
		$\mu\text{C/ml}$	$(\text{cts/min})/\text{ml}$	
$5,3 \times 10^{-3}$	12	0,08	$1,3 \times 10^4$	$2,7 \times 10^{-3}$
$7,9 \times 10^{-3}$	18	0,08	$1,3 \times 10^4$	$4,0 \times 10^{-3}$
$4,0 \times 10^{-2}$	91	0,16	$2,5 \times 10^4$	$1,0 \times 10^{-3}$
$9,0 \times 10^{-2}$	205	0,33	$5,1 \times 10^4$	$1,2 \times 10^{-2}$
0,14	320	0,33	$5,1 \times 10^4$	$1,8 \times 10^{-2}$
0,22	511	0,08	$1,3 \times 10^4$	$1,9 \times 10^{-2}$

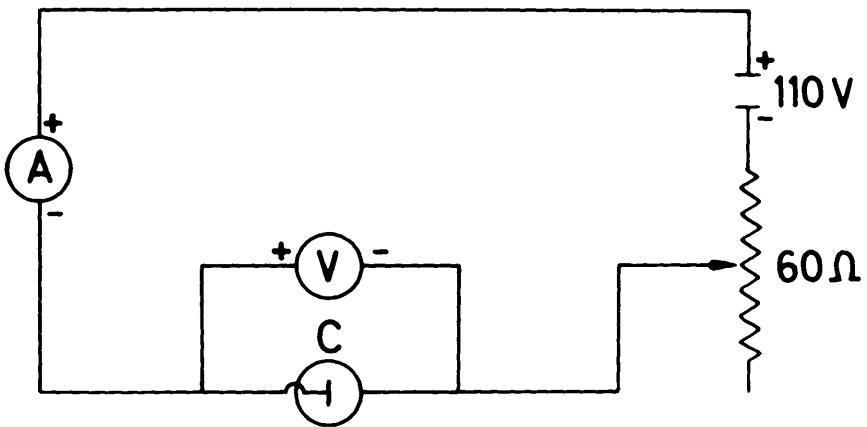


Figure 52

El valor de la eficiencia de conteo, tal como se consideró en otro trabajo (31) como de un 7%, se tiene en cuenta en el cálculo anterior para pasar de actividades absolutas (μC) a actividades - observadas (cts/min).

1.3 Realización de los experimentos, medida de los depósitos y su observación microscópica.

Todas estas operaciones se efectúan en forma análoga a como se describe en el Capítulo (II) (1.3; 1.4; y 1.5).

2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

2.1 Cinética de la reacción e influencia de la temperatura

Con objeto de conocer la cinética de la reacción y la influencia en ella de la temperatura, se efectuó una primera serie de experimentos a 60°C en ausencia de aire con soluciones de concentración $0,22\%$, cuyos resultados consignados en la figura 53 muestran una escasa reactividad en estas condiciones.

Experimentos efectuados a 90°C mostraron gran irreproducibilidad por lo que en la figura sólo aparecen dos puntos que corresponden a valores medios de los resultados. En vista de lo anterior se efectuó una nueva serie de experimentos a 2°C encontrándose que la reactividad, dentro de un orden pequeño, es superior a la encontrada a las otras dos temperaturas. En la figura se han interpolado unas curvas que a primera vista parecen seguir el curso de los resultados, siendo preciso observar que no se efectuaron experimentos a tiempos más largos para evitar el falseamiento de los mismos ante un eventual entrada de aire en el dispositivo experimental.

El aspecto de los discos a simple vista permanece igual que se mostraba inicialmente para las temperaturas de 2° y 60°C , mientras que los correspondientes a 90°C y tiempos largos daban ya muestras - por su aspecto amarillento de estarse iniciando su oxidación.

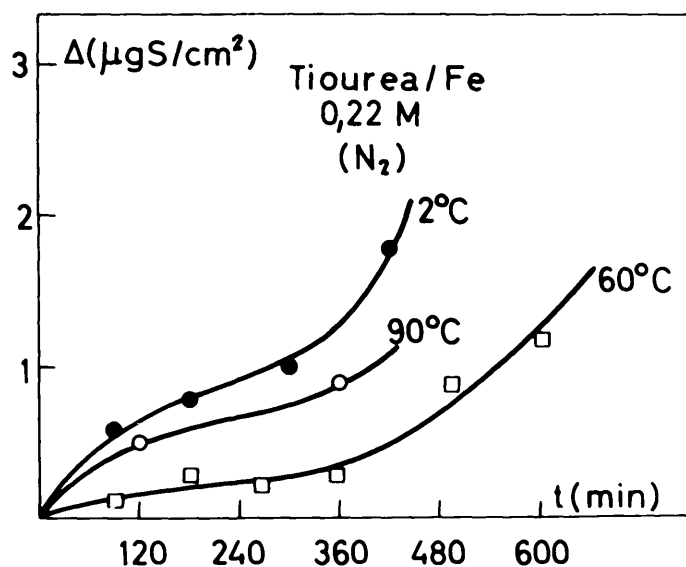


Figure 53

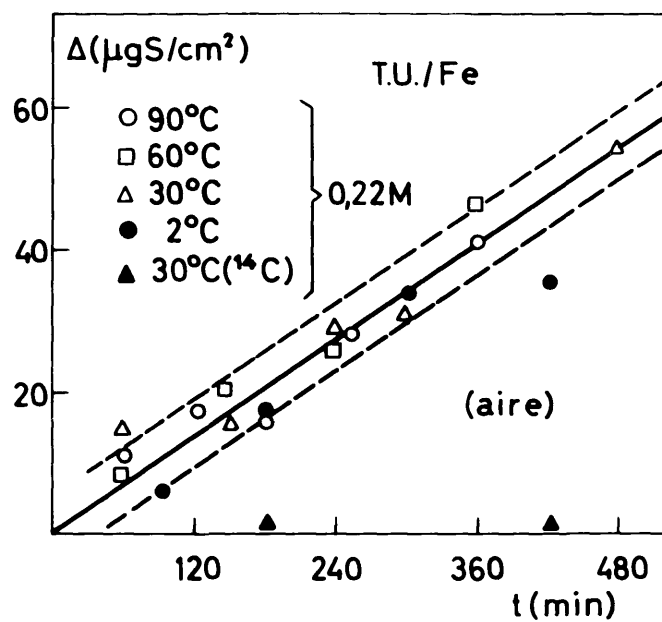


Figure 54

2.2 Influencia del oxígeno disuelto

Con objeto de conocer la influencia del oxígeno del aire disuelto en las disoluciones en la velocidad de reacción, se efectuaron cuatro series de experimentos a 2°, 30°, 60° y 90°C con las mismas concentración de tiourea, 0,22 M. Los resultados encontrados para todas las temperaturas estudiadas se consignan en la figura 54, en que puede verse que el 90% de los mismos se encuentran dentro de un intervalo de $(\pm 3) \mu\text{g de S/cm}^2$, equivalente a un 10% en la parte intermedia de la representación, siendo este límite de error el admitido por nuestros métodos de experimentación y de medida. Por todo ello se traza como representación del conjunto una única recta que pasa por el origen. Puede observarse también que los puntos experimentales se alternan en esta gráfica no existiendo en general una tendencia manifiesta de ninguna de las series de experimentos.

A pesar de la semejanza en la cuantía de los depósitos, su aspecto microscópico evoluciona con el aumento de la temperatura. A 2°C comienzan teniendo zonas de color amarillo rojizo incrementando su uniformidad con el tiempo de reacción. A 30°C comienzan presentando el mismo color amarilla-rojizo, pero se van oscureciendo en el centro hasta presentar en el mismo color negro. A 60° y 90°C los discos presentan color negro casi desde el comienzo de la reacción.

En la misma figura 54 se incluyen los resultados de dos experimentos efectuados con soluciones de tiourea- ^{14}C , a 30°C y 0,22 M, con objeto de conocer la proporción de moléculas de este compuesto que quedan englobadas en el depósito sin escindirse. Como puede verse es sólo una parte muy pequeña, alrededor del 2% de la tiourea reaccionante, lo

que se incluye como tal y cuya cuantía permanece constante con el tiempo.

2.3 Influencia de la concentración

2.3.1 En ausencia de aire

Para conocer la influencia de esta variable se efectuaron cuatro series de experimentos a 20°C y concentraciones $5,3 \times 10^{-3}$; $1,0 \times 10^{-2}$; 0,14 y 0,22 M, cuyos resultados aparecen en la figura 55, en que no se ha hecho distinción entre los correspondientes a las tres últimas concentraciones por estar entremezclados.

Teniendo en cuenta el orden de magnitud que presentan los depósitos se ha intentado el ajuste de los resultados a una ley logarítmica inversa:

$$\frac{1}{\Delta} = -k \log t + k' \quad [39]$$

Para ello en las figuras 56 y 57 se han representado los valores de $1/\Delta$ frente a los logaritmos decimales de los tiempos correspondientes, pudiendo verse que por ambas series de puntos se pueden interpolar bien líneas rectas. A partir de los puntos de las mismas se han calculado los de las curvas que aparecen en la figura 55 que, como puede verse, se ajustan satisfactoriamente a los resultados experimentales.

A 90°C se efectuaron cinco series de experimentos en un intervalo de concentraciones comprendido entre $5,3 \times 10^{-3}$ M y 0,22 M

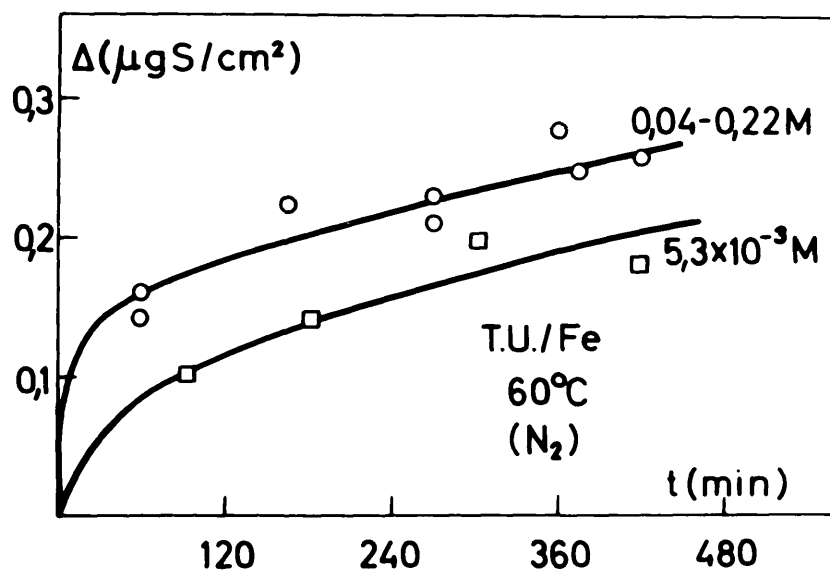


Figura 55

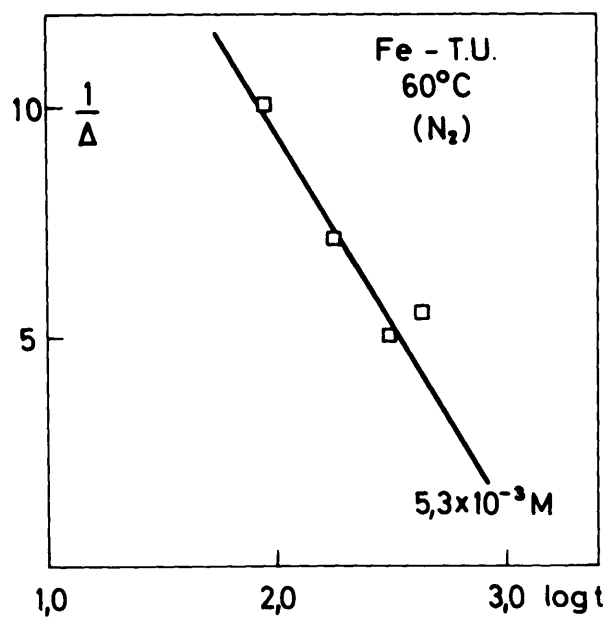


Figura 56

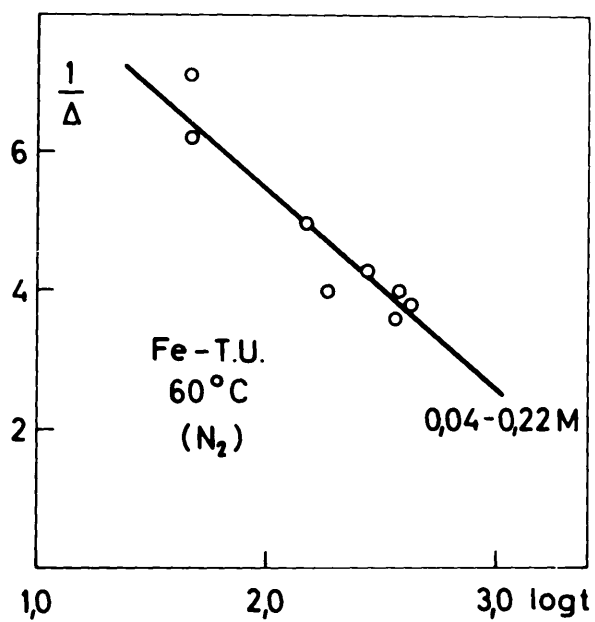


Figura 57

Los resultados obtenidos aparecen en la figura 58 en que se han agrupado los resultados de los dos pares de concentraciones extremas por coincidir y alternarse sus valores.

Los resultados correspondientes a las concentraciones 0,04 M y $5,3-7,9 \times 10^{-3}$ M se han ajustado a parábolas mediante la representación $\log \Delta$ en función de $\log t$ que aparece en la figura 59, en que puede verse que es posible trazar dos rectas de pendiente 0,5 como corresponde a la ley parabólica. A partir de estas rectas se calculan las dos curvas inferiores que aparecen en la figura 58 que como puede verse se ajustan satisfactoriamente a los resultados experimentales.

A partir de las ordenadas en el origen de la figura 59 se calculan los valores de k_d que aparecen en la tabla XXVII.

Los resultados relativos a las concentraciones 0,09-0,22 M no fué posible ajustarlos a parábolas, por lo que mediante la representación t/Δ frente a Δ que aparece en la figura 60 lo fueron a una ley cuadrática que, como puede verse, encaja satisfactoriamente tanto en esta última representación como en la figura 58. A partir de la ordenada en el origen y de la pendiente se obtienen los valores de k_p y k_d que se consignan en la tabla XXVII.

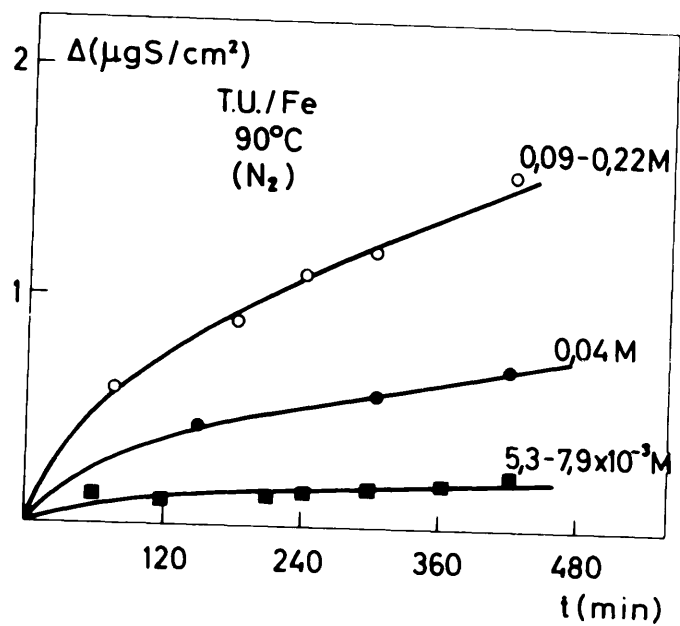


Figura 58

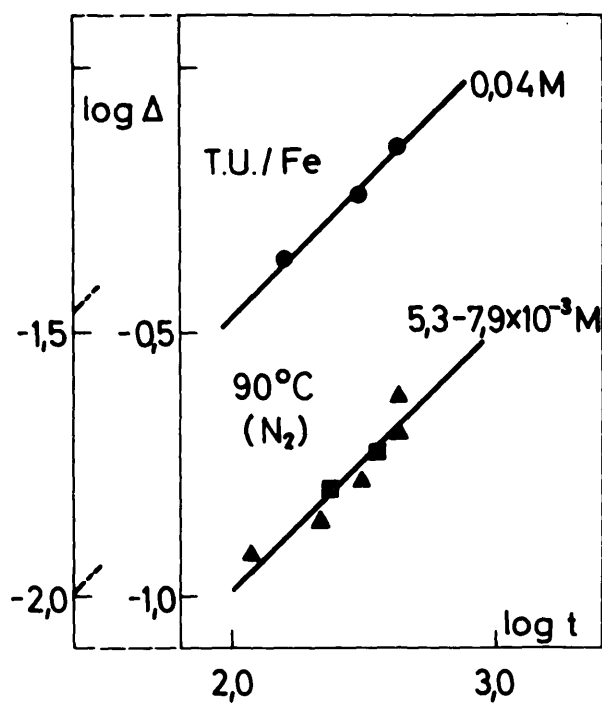


Figura 59

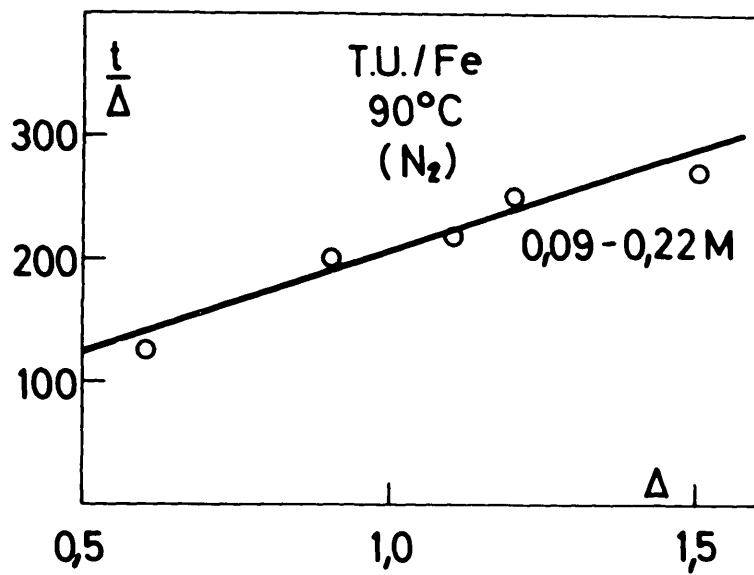


Figura 60

TABLA XXVII

Concentración (N)	k_r ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$)	k_r' ($\text{g cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$)	k_d ($\mu\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ min}^{-1}$)	k_d' ($\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ seg}^{-1}$)
0,09 - 0,22	$3,3 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-11}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-16}$
0,04	-	-	$1,1 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-17}$
$5,3-7,9 \times 10^{-3}$	-	-	$1,1 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-18}$

2.3.2 En presencia de aire

Se efectuaron cuatro series de experimentos a 60°C con disoluciones aireadas de concentraciones $5,3 \times 10^{-3}$; $4,9 \times 10^{-2}$; 0,14 y 0,22 N, cuyos resultados se incluyen en la figura 61. Los correspondientes a las dos concentraciones superiores por estar entremesclados se ajustan a una línea recta, mientras que las otras dos series de resultados se ajustan a una ley cuadrática mediante la representación t/Δ frente a Δ que aparece en la figura 62. Como en ocasiones anteriores, de las pendientes y de las ordenadas en el origen se obtienen los valores de k_d y k_r respectivamente, que junto con los de k_r correspondientes a 0,14 y 0,22 N se consignan en la tabla XXVIII.

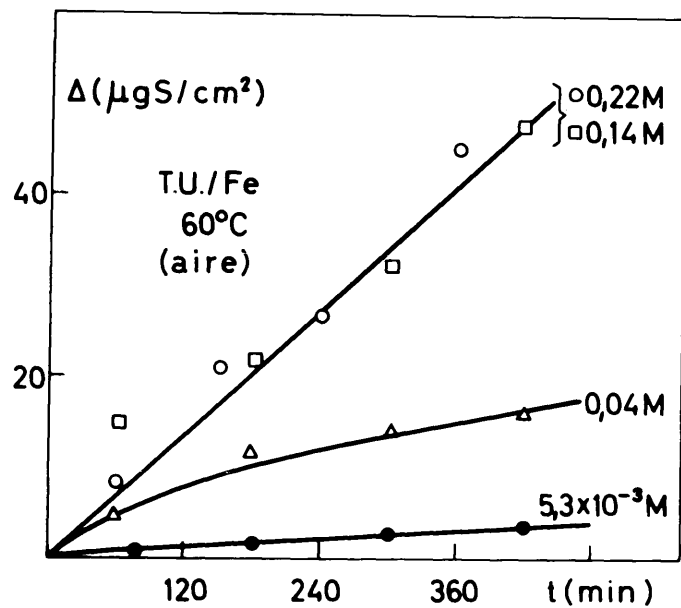


Figura 61

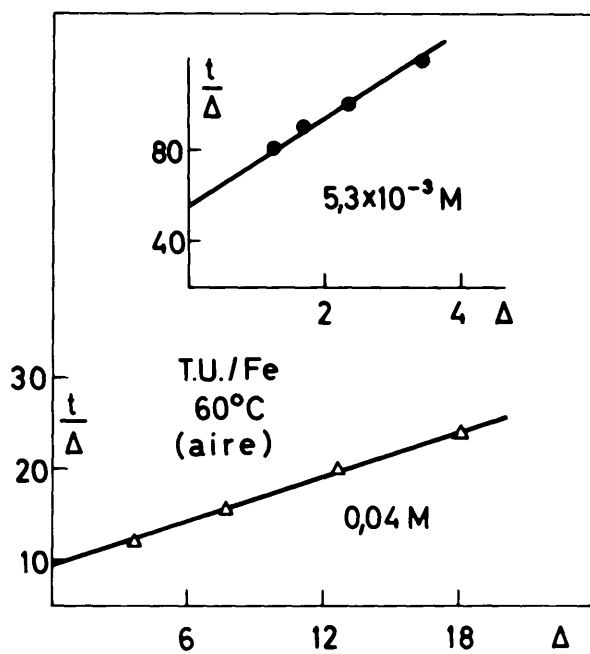


Figura 62

TABLA XVIII

Concentración (M)	k_r ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$)	k_r' ($\text{g cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$)	k_d ($\mu\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ min}^{-1}$)	k_d' ($\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ seg}^{-1}$)
0,22	0,11	$2,0 \times 10^{-9}$	(m)	(m)
0,14	0,11	$2,0 \times 10^{-9}$	(m)	(m)
$4,0 \times 10^{-2}$	$9,5 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-11}$	0,66	$1,0 \times 10^{-14}$
$5,3 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-11}$	$5,1 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-16}$

(m) Valores muy altos

A 90°C se hicieron seis series de experimentos en un intervalo de concentraciones comprendido entre $5,3 \times 10^{-3}$ M y 0,22 M. Los resultados encontrados se incluyen en la figura 63, en la que puede verse que resulta adecuado interpolar líneas rectas para todas las series de experimentos. A partir de ellas se calcularon los valores de k_r que se consignan en la tabla XIX.

TABLA XIX

Concentración (M)	k_r ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$)	k_r' ($\text{g cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$)
0,22	0,12	$2,0 \times 10^{-9}$
0,14	0,11	$1,7 \times 10^{-9}$
$9,0 \times 10^{-2}$	$8,2 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-9}$
$4,0 \times 10^{-2}$	$4,8 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-10}$
$7,9 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-10}$
$5,3 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-10}$

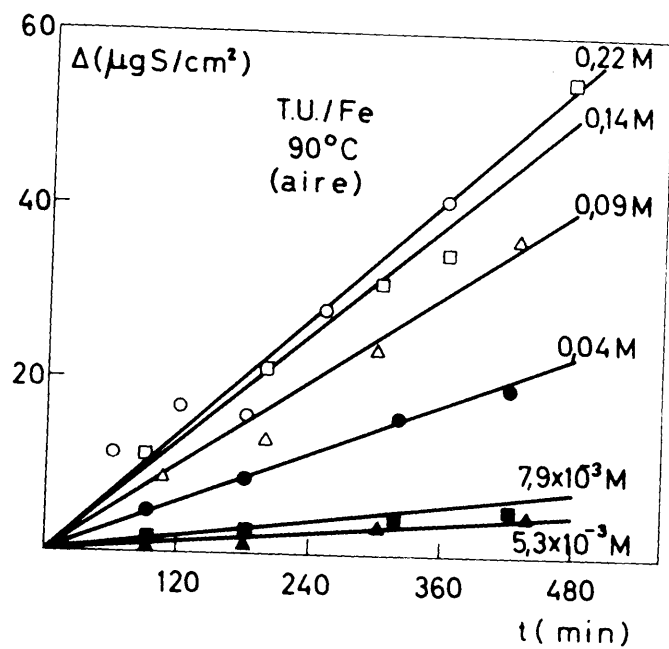


Figure 63

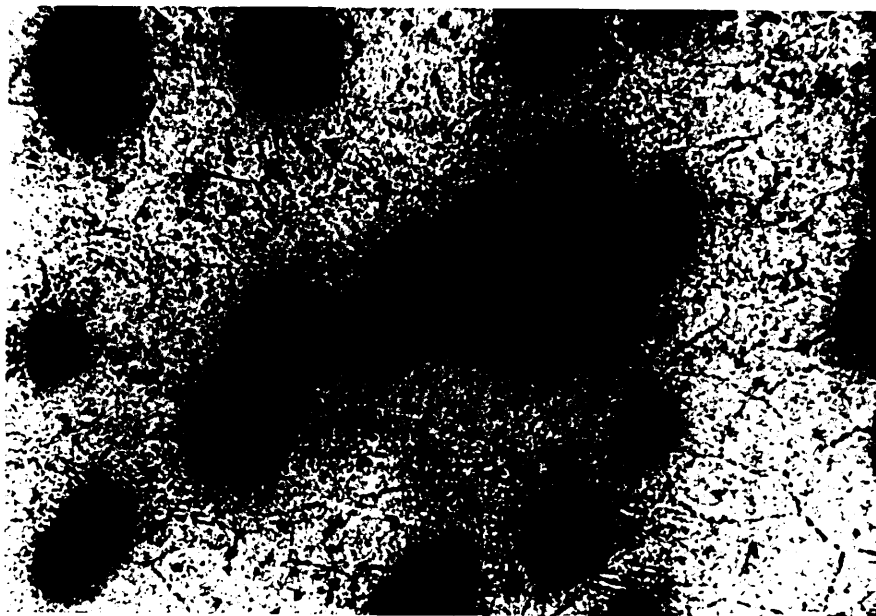
2.4 Apariencia microscópica de los depósitos

Como resumen de las observaciones microscópicas, efectuadas con objeto de establecer las diferencias entre las contribuciones al depósito debidas a la oxidación y a la sulfuración, se muestra en la fotografía 7 el aspecto de la superficie del hierro después de la acción del agua destilada aireada. En ella pueden observarse la formación de picado rodeado por un halo de color rojo sobre la base metálica que muestra los límites de grano.

Cuando la superficie del hierro ha sido sometida a la acción de una solución de tiourea en ausencia de aire, puede apreciarse la formación de picado rodeado de manchas difusas de color gris así como los límites de grano. En estas mismas condiciones pero a mayores tiempo y temperatura en la fotografía 8 observamos el picado más intenso y el comienzo de oxidación debido a iniciarse la entrada de aire en el dispositivo.

La fotografía 9 presenta el aspecto típico de la superficie del hierro, sometido a la acción de las soluciones aireadas de tiourea, en que tomando como centros de ataque los puntos de picado se forman en su proximidad grandes manchas grises rodeadas de colores amarillos, verdes y rojos.

En la tabla XXI se consignan las características de las distintas muestras correspondientes a las fotografías examinadas.



Fotografia 7



Fotografia 8



Fotografia 9

TABLA XXX

Fotografía nº	Disolución	Atmósfera	Concentración (M)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	($\mu\text{g S/cm}^2$)	aumentos
7	H ₂ O	aire	-	90	20	-	100 X
8	T.L.	H ₂	0,14	420	90	1,6	100 X
9	T.U.	aire	0,22	90	2	6,3	100 X

3. ELABORACION E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

3.1 Influencia de la temperatura

Como vimos en la figura 53 la reacción del hierro con soluciones de tiourea es muy escasa en ausencia de aire. Los resultados correspondientes a 2°C son siempre de mayor cuantía que los de temperaturas más altas (60° y 90°C). Las tres curvas muestran a partir de las 5 horas de reacción tendencia a cambiar su hábito hacia valores más altos.

Si como propusimos en los dos capítulos anteriores, al tratar de la reacción con plomo y con estano, la liberación del azufre de la molécula de tiourea tiene lugar mediante mecanismo distinto según exista o no presente oxígeno disuelto, la extensión en que la cesión de azufre tenga lugar dependerá en último caso del pH que muestren las disoluciones de tiourea en presencia del metal. En este sentido, ya mencionamos (109) en la introducción de este Capítulo que, entre 25° y 60°C, el hierro sumergido en agua destilada en ausencia de aire daba lugar a formación exclusivamente de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, mientras que por encima de 60°C iba apareciendo Fe_3O_4 , lo que lleva consigo que el pH de las soluciones disminuya y con ello la concentración de iones OH^- .

Estas observaciones coinciden con el diferente comportamiento observado entre 2°C y 90°C y con la falta de reproducibilidad obtenida en los experimentos efectuados a 60°C, pudiendo por ello suponerse, también en este caso, un mecanismo del tipo [19] para la liberación del azufre de la tiourea:

Por otro lado, el cambio en la pendiente de las curvas de la

figura 53 coincide con la aparición de picado en la superficie del depósito de reacción, tal como pudo apreciarse en la fotografía 8.

3.2 Influencia del oxígeno disuelto

Como vimos en la figura 54 la presencia de aire determina un aumento muy importante de la velocidad de reacción; sin embargo, pudo verse que en estas condiciones la reactividad es independiente de la temperatura en el intervalo estudiado ($2^{\circ} - 90^{\circ}\text{C}$) y lineal con el tiempo, según la ecuación

$$\Delta = 0,11 \ t \quad [40]$$

por lo que el valor de la constante de reacción será $k_r = 0,11 \mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ y $k_r' = 1,8 \times 10^{-9} \text{ g cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$.

El ajuste de la recta se hizo por tanteo y no por mínimos cuadrados debido a que, como se ha dicho en varias ocasiones, los resultados correspondientes a tiempos cortos vienen afectados de mayores errores a causa de la pequeña película de óxido inicial y a la estimación del comienzo y fin de la reacción.

Debido a la coincidencia de los resultados en el intervalo de temperatura considerado, la energía de activación es cero o un valor muy próximo a cero, $\Delta H_r^{\#} \simeq 0$. El significado de este valor es que la reacción es extremadamente fácil. Si examinamos los resultados a la vista de la ecuación cuadrática [7]

$$\frac{\Delta^2}{k_d} + \frac{\Delta}{k_r} = t$$

tenemos por un lado que por ser el término $\Delta^2/k_d = 0$, ya que [7] queda

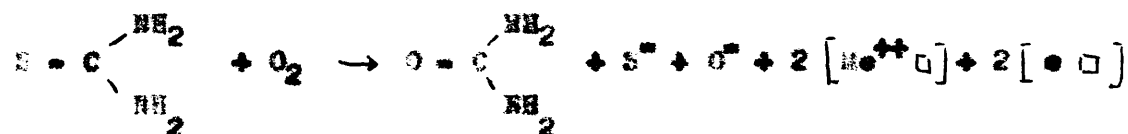
reducida a [6] según lo visto en [40], la velocidad de difusión k_d tendría un valor muy alto, quedando el fenómeno determinado por el término lineal $\Delta = k_p \cdot t$.

Sin embargo, la energía de activación para este proceso es nula lo que implicaría la inexistencia de una barrera de potencial, aún cuando la velocidad de reacción sea finita y del orden de las encontradas en los estudios del Pb y del Sn. Así pues el problema parece quedar planteado en los siguientes términos: a) Relación del crecimiento de la capa de sulfuro con el de la capa de óxido ó posible occlusión de la tiourea como tal en la misma; b) Mecanismo de la oxidación de azufre; c) Relación con lo que sucede en ausencia de aire y d) La superficie del óxido como intermediario.

Examinemos por separado las distintas previsiones en nuestras condiciones experimentales el crecimiento de la capa de óxido es mucho más rápido que el de la capa de sulfuro, como se desprende del aspecto que presenta la superficie del hierro al cabo de 90 minutos a 20°C (fotografía 7). Además la oxidación del hierro depende fuertemente de la temperatura, como todo el mundo conoce y se observa en el aspecto microscópico de las muestras, por lo que no puede establecerse una relación directa entre la cantidad de la capa de óxido y la de sulfuro.

Los experimentos, que aparecen en la figura 54, efectuados con tiourea⁻¹⁴ C demuestran que las moléculas de tiourea se escinden en un 98% por lo que no existe occlusión.

La oxidación de azufre puede tener lugar bien por el mecanismo establecido en [25] para el caso del plomo:



o bien por el mecanismo [19] que supone la existencia de un pH superior a 7,4. En este sentido, los experimentos de Strauss y Bloom (111) muestran que el hierro sumergido en agua en presencia de oxígeno, a temperatura ambiente, llega a producir un pH igual a 9,4 que corresponde a una solución saturada de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Es conocida por todos la formación de depósitos porosos en la oxidación del hierro en presencia de agua, que da lugar al llamado orín (rust) y a que la acción corrosiva continúe hasta destruir totalmente el material. Si el tamaño de los poros formados fuera lo suficientemente grande como para permitir la llegada de moléculas de tiourea y moléculas de oxígeno a la superficie del metal, el oxígeno quimisorbido tomaría dos electrones e intercambiaría con la tiourea también quimisorbida formándose la capa de sulfuro. Entonces la reacción quedaría determinada por la velocidad del intercambio.



A este respecto conviene observar que existen en la bibliografía ejemplos en los que la energía de activación es cero o muy próxima a cero, como es el caso de la halogenación de metales descrito por Tammán y Köster (115) y Mc. Kinley y Schuler (116) en que el producto de reacción es volátil, quedando siempre metal libre, siendo en estos casos las reacciones determinadas por la cesión del halógeno. Sin embargo, este mecanismo no es fácil de concebir en depósitos relativamente gruesos.

En ausencia de aire hemos visto que la velocidad de reacción era muy pequeña y dudosa la influencia de la temperatura, lo cual puede estar en relación con lo que sucede en presencia de aire.

La superficie de óxido como intermediario posee bastantes argumentos a favor, como veremos después al estudiar la influencia de la concentración. La situación en este caso quedaría planteada de la forma siguientes:

El oxígeno disuelto se emplea: 1) en la formación de óxido, muy favorecida por el alto valor de la energía libre; 2) en el intercambio con la tiourea, para lo cual necesita escindirse, pudiendo ser este el paso determinante de la reacción de sulfuración. La cantidad de tiourea capaz de reaccionar a cada temperatura depende de la del oxígeno escindido en las mismas condiciones; 3) La escisión del oxígeno tiene lugar en las superficies del óxido y del sulfuro y depende tanto del oxígeno disponible como de la superficie del óxido y sulfuro útil en cada momento. La superficie se va renovando a una velocidad superior a la del proceso de sulfuración, pero su magnitud es constante tal como la velocidad del mismo.

3.3 Influencia de la concentración

3.3.1 En ausencia de aire

En la figura 55, mediante las representaciones de las figuras 56 y 57 fueron ajustados a una ley logarítmica inversa los resultados de los experimentos efectuados a 60°C con disoluciones de concentración comprendida en el intervalo $5,3 \times 10^{-3}$ M a 0,22 M.

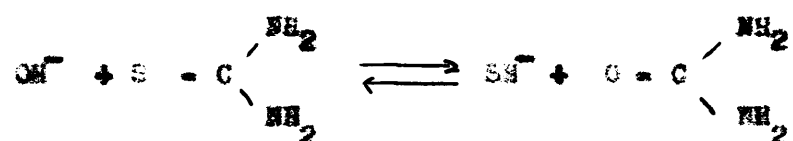
Ahora bien, las cinéticas de este tipo requieren la existencia en la interfase metal-medio de un fuerte campo eléctrico capaz de arrancar los cationes de la red del metal e impulsarlos hacia la interfase externa, a velocidad tal que la probabilidad de recombinación

resulte nula (117), siendo la velocidad de salida de los cationes el paso que controla la velocidad de reacción.

El problema, en nuestro caso, consiste en idear la situación creadora del campo en la interfase metal solución en ausencia de O_2 . Como vimos anteriormente, a temperatura ambiente y en ausencia de oxígeno la superficie del hierro en contacto con agua destilada (109) se cubre de una capa de $Fe(OH)_2$. A partir de los $60^\circ C$ se detecta la formación de Fe_3O_4 , posiblemente por transformación del hidróxido. La superficie metálica estaría así parcialmente cubierta por $Fe(OH)_2$ poroso y en parte también por moléculas de tiourea adsorbidas. En esta situación la ionización del $Fe(OH)_2$ daría:



haciendo posible el gradiente de $[OH^-]$ en las proximidades del metal el desplazamiento del equilibrio [19]



para dar lugar a iones SH^- que en su segunda ionización



liberaría los necesarios iones $S^{=}$ para la creación del fuerte campo eléctrico y formación de la red de sulfuro, que quedaría limitada por el agotamiento de iones OH^- en cada momento.

Por otro lado, los resultados de los experimentos efectuados a $90^\circ C$, representados en la figura 38 que fueron ajustados a una ley cuadrática para las concentraciones más altas (0,09-0,22 N) y a leyes

parabólicas para las inferiores ($0,04 \text{ M}$ y $5,3-7,9 \times 10^{-3} \text{ M}$), mediante las representaciones de las figuras 60 y 59, muestran que ya para el orden de espesores alcanzados la reacción viene determinada por la difusión como paso más lento, con el mismo mecanismo de oxidación del azufre de la tiourea que a 60°C .

En la figura 64 se han representado los valores de k_d , que aparecían en la tabla XVII, en función de la concentración, mientras que en la figura 65 la representación $\log k_d$ frente a $\log C$ permite trazar una recta de pendiente 1,8 y de ordenada en el origen 0,47 lo que hace posible trazar la curva de la figura 64 y obtener la expresión

$$k_d = 0,34 C^{1,8} \quad [44]$$

que da cuenta de la influencia de la concentración en la velocidad de difusión.

3.3.2 En presencia de aire

Vimos que a 60°C los resulta os podían representarse (fig. 61) por una línea recta única para las dos concentraciones más altas y por curvas cuadráticas para las dos inferiores. Ello ha permitido representar los valores de k_p frente a la concentración que aparecen en la figura 66.

La forma de la curva interpolada sugiere que la adsorción de tiourea en la interfase sulfuro/solución juega un papel importante en la cinética de la reacción de sulfuración. Tal como vimos en un trabajo anterior (73), k_p parece variar con la concentración de acuerdo a una

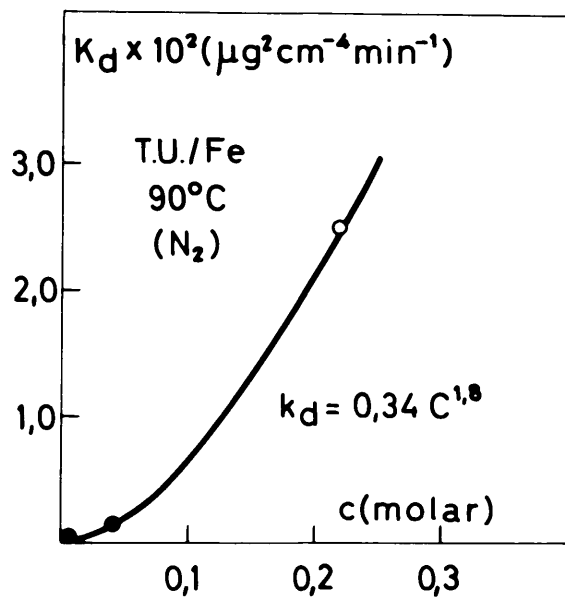


figura 04

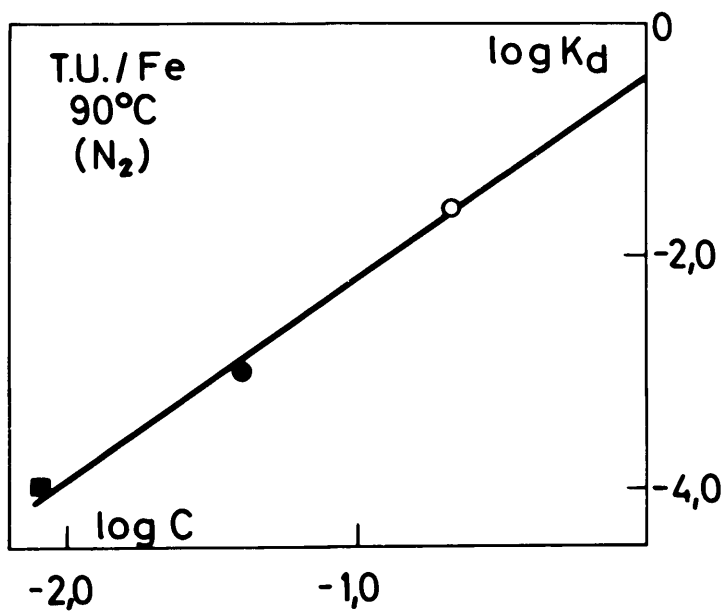


figura 05

relación análoga a la isoterma de adsorción de Langmuir, alcanzando un límite a alta concentración. Como en aquella ocasión (73) parece razonable suponer que la velocidad de reacción es proporcional y viene determinada por el recubrimiento de la superficie del sulfuro por las moléculas de tiourea adsorbidas.

Los resultados correspondientes a 90°C (fig 58) fueron ajustados a líneas rectas independientes para cada concentración, a partir de las cuales se obtuvieron los valores de k_p correspondientes (tabla XIX). La representación de k_p frente a la concentración que aparece en la figura 67 sugiere análoga intervención de la tiourea en la interfase externa que se describió en el párrafo anterior - para los resultados correspondientes a 60°C .

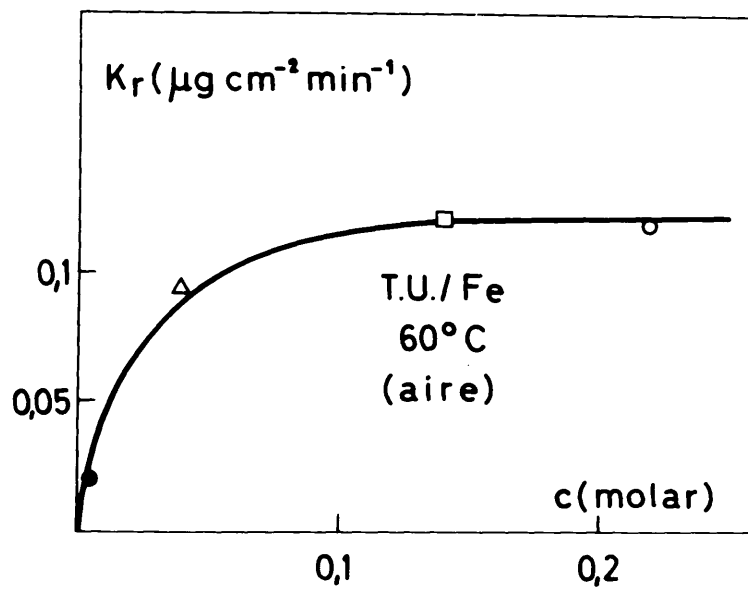


figura 66

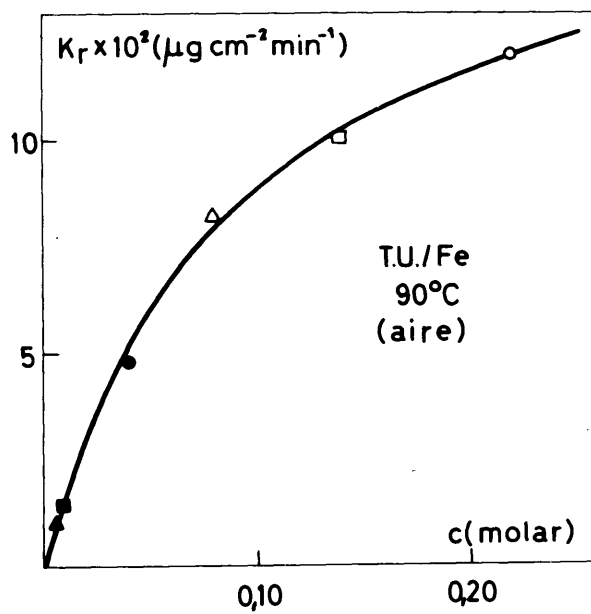


figura 67

3.4 Resumen

En la tabla XXXI se efectúa un resumen de los resultados encontrados durante el estudio de la reacción entre las soluciones acuosas de tiourea y la superficie del hierro.

TABLA XXXI

n	Concentración Atmósfera	Ley cinética	Tipo de depósito	ΔH_T° (Kcal/mol)	ΔH_d° (Kcal/mol)	$k_d \cdot C$
(M)						
90	0,22	H ₂	log (invls)	invis-pic	~ 0	-
"	"	aire	lineal	plot col	~ 0	-
	5,3x10 ⁻³	H ₂	log (invls)	invisibl	-	casi indep.
"	"	aire	cuad-lin	plot col.	-	saturación
"	"	H ₂	par-cuad	invis-pi	-	$k_d = 0,34 \text{ } ^{1,8} \text{ } ^\circ \text{C}$
"	"	aire	lineal	plot col	-	saturación

Si examinamos conjuntamente los resultados de la tabla anterior (XXXI) que se refieren a experimentos del mismo tipo, en ausencia o en presencia de aire, observamos en primer lugar que en el estudio de la influencia de la temperatura (líneas 1^a y 2^a) la reacción pasa de logarítmica inversa a lineal lo que significa un salto muy notable en la frecuencia [9], con la correspondiente variación en el aspecto microscópico, que pasa de ser invisible a un fuerte picado rodeado de colores de

interferencia que no siguen los granos del metal.

Un examen análogo en las filas 3ª y 4ª muestra que la presencia de aire determina a 60°C un caso en la ley cinética, de logarítmica inversa a cuadrática y lineal. En este caso el salto en la secuencia [9] es más moderado puesto que únicamente no ha aparecido la parte parabólica de la misma. Los depósitos pasan de invisibles a colores de interferencia con pequeño picado.

A 90°C la presencia de aire se manifiesta en una secuencia sin brusquedades pues pasa de parabólica a cuadrática y lineal, debiéndose observar en cambio una falta de concordancia en cuanto al aspecto microscópico, ya que el picado aparece antes que los colores de interferencia que suelen ser característicos de un mecanismo por difusión a través de una capa protectora.

Si el examen lo efectuamos ahora teniendo en cuenta el salto de temperatura (60-90°C) en una misma atmósfera (N_2) vemos que la secuencia es normal (líneas 3ª y 5ª) pasando de ley logarítmica a parabólica y cuadrática, mientras que en el aspecto microscópico volvemos a notar la falta de un intermedio de colores de interferencia.

Al considerar las filas 4ª y 6ª (aire) la secuencia es normal pero muy corta, de cuadrática a lineal y en concordancia con ello el aspecto microscópico cambia sólo de grado.

Respecto a los valores nulos de la energía de activación los resultados son consistentes. Como sucede también en la variación de las constantes con la concentración, la presencia de aire origina un efecto de saturación a ambas temperaturas mientras que en su ausencia pasa de ser casi independiente de aquella variable, como sucede con frecuencia

en los procesos en que figura una ley logarítmica inversa, a depender de ella por el efecto del incremento de la temperatura que ha determinado un cambio de mecanismo.

Por último cabe observar que al considerar independientemente los resultados en la sección 3.2 y en la sección 3.3.2 se ha llegado a la formulación de una hipótesis concordante en lo que respecta al mecanismo de la reacción en presencia de aire.

El aspecto excesivamente complejo del fenómeno impide aventurarse en mayor número de hipótesis, a falta de comprobaciones laboriosas que sería preciso realizar con objeto de conocer en cada caso la composición íntima de los depósitos formados y su distribución tanto en la superficie del metal como a lo largo de la película de reacción entre las dos interfaces metal-película y película-solución, para cada una de las condiciones impuestas al sistema, a fin de poder establecer correlaciones entre el aspecto cinético aquí considerado y el carácter conductor de las películas de reacción.

V. DISCUSION

Al final de cada uno de los tres Capítulos anteriores se han incluido unas secciones denominadas "elaboración e interpretación de los resultados" en las cuales, después de efectuar cálculos y representaciones así como deducir expresiones matemáticas para los fenómenos, se han llevado a cabo discusiones específicas para la interpretación de los hechos encontrados, postulándose los mecanismos de las reacciones a la vista de las ecuaciones cinéticas e influencia en las mismas de la temperatura, concentración y presencia de aire.

Como consecuencia de lo anterior, corresponde ahora discutir en conjunto los resultados finales obtenidos para cada metal, así como las hipótesis propuestas para tratar de justificar tanto las analogías de comportamiento como las discrepancias teniendo en cuenta además los resultados obtenidos con anterioridad en este Laboratorio, referentes al cobre y al platino (1) (10), así como los relativos al níquel - hallados recientemente (118).

Con los objetivos anteriores y considerando lo complicado del estudio, parece necesario establecer unos criterios en que apoyar esta Discusión. En este sentido comenzaremos por "presentar" los metales que habremos de tener en cuenta mediante la figura 68 en que puede verse sucesivamente su posición en la Tabla Periódica de los elementos. Según ello cabría establecer analogías de comportamiento, por un lado, entre el níquel y el platino, entre el estaño y el plomo pertenecientes a los mismos grupos. Por otro lado entre hierro, níquel y cobre pertenecientes al mismo período y entre platino y plomo, por el

Periodo	Grupo							
	VIII		IB		IVA			
4	Fe 26		Ni 28	Cu 29				
5							Sn 50	
6			Pt 78				Pb 82	

mismo motivo. Por último entre hierro, níquel y platino, por ser los tres metales de transición.

Un primer criterio de reactividad vendría dado por el valor de la energía libre standard, ya que por ser una medida de la estabilidad de las películas superficiales, nos daría una idea de la probabilidad relativa de su formación para cada metal. En la tabla III puede verse que los valores de la energía libre para los sulfuros aumentan en el mismo sentido que los pesos atómicos de los metales considerados, excepto en el caso del SnS en que el valor correspondiente es ligeramente inferior al del sulfuro cuproso.

Un criterio clásico de reactividad, teniendo en cuenta que se trabaja con soluciones acuosas, es el valor relativo de los potenciales electroquímicos standard, que en orden creciente de reactividad son respectivamente Cu (+ 0,520), Pb (-0,126), Sn (-0,136), Ni (-0,250) Fe (-0,440). Este criterio ha de manejarse con precaución a causa de que algunos metales se "ennoblecen" por formarse en su superficie capas muy finas pero muy compactas de óxido, que les confiere cierta pasividad, como se puede apreciar al examinar el comportamiento del níquel.

Otro criterio relacionado con la reactividad es ^{el} de la epitaxia, que puede tener lugar cuando las constantes reticulares del metal y del compuesto que se forma sobre él tienen valores muy próximos. En la tabla I (Cap. I) puede verse que el único compuesto con relación epitáctica sencilla es el PbS, estando los valores de los demás sulfuros alejados de los de sus metales.

En relación con este criterio o paralelo al mismo se encuentra el de cohesión y adhesión de las películas formadas, del que depende el carácter protector de las capas comprimidas y su conservación si

la adhesión es buena. La cohesión depende de la relación entre los volúmenes molares y atómicos, mientras que la adhesión depende principalmente de la epitaxia.

Las conductividades eléctricas de los metales por cuanto al transporte de electrones interviene fundamentalmente en la formación de compuestos, ha de tenerse en cuenta. Los valores de las mismas para los metales considerados dan el siguiente orden:

Pb (0,046), Sn (0,088), Pt (0,095), Fe (0,10), Ni (0,145) y Cu (0,593).

Naturalmente el valor de este orden ha de ser considerado únicamente en las etapas iniciales de los procesos, siendo después la conductividad de las películas formadas la que entra en juego, puesto que su valor incrementa con la temperatura (semiconductores), mientras disminuye la de los metales.

De acuerdo con lo anterior otro criterio de reactividad vendría dado por los valores de la conductividad de los sulfuros formados. Desgraciadamente no se dispone de muchos datos sobre ella sobre todo a temperaturas del orden de las utilizadas en nuestros estudios. Así sólo podemos ver de los datos de la tabla II que un orden creciente aproximado sería SnS, FeS y PbS.

La electronegatividad de los elementos posee escaso valor en nuestro caso ya que Fe, Ni, Sn y Pb poseen la misma magnitud (1,8) siendo sólo ligeramente diferentes las relativas a Cu (1,9) y Pt (2,2).

Considerado como reactividad el crecimiento sucesivo en el espesor de las capas formadas, hay que tener en cuenta las variaciones admitidas por los compuestos en su estequiometría dentro de su estabilidad, siendo de considerar en este sentido las del sulfuro de

plomo y del sulfuro de hierro que pasa de $\text{Fe S}_{1,15-1,18}$ a FeS_2 en el transcurso del crecimiento de la capa de reacción (98) (99), así como en general la posibilidad de un cambio en el tipo de semiconductor con el crecimiento de la película y con ello el valor de la conductividad. Como puede verse en la tabla II, FeS , NiS , Cu_2S y SnS son semiconductores tipo-p, mientras que PbS es anfótero.

Constituye un aspecto importante en la comparación de - resultados las propiedades de la posible capa de óxido formada a continuación del pulido electroquímico, tales como porosidad, solubilidad, etc, que puedan modificar la secuencia de reactividades esperada. En este sentido es muy interesante la alcalinidad de los hidrúridos correspondientes que determinará el tipo de mecanismo de oxidación de la tiourea para dar los iones S^{2-} o SH^- reaccionantes.

Teniendo en cuenta los anteriores criterios propuestos, vamos a examinar nuestros propios resultados suponiendo dos tipos de reactividad, que llamaremos "actual" y "potencial". La primera podrá deducirse de los valores de las constantes de velocidad en las distintas condiciones, mientras que la segunda constituirá una previsión a la vista de las ecuaciones y valores de la energía de activación obtenidos.

En la tabla XXIII se expresan para los metales considerados los valores de las constantes de velocidad, tanto en ausencia como en presencia de aire, a dos temperaturas (60° y 90°C) y tres concentraciones:

TABLA XXXII. Reactividad "actual"

constantes	k_r						k_d					
	60°C			90°C			60°C			90°C		
centra - ciones	$5,3 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-2}$	0,22	$5,3 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-2}$	0,22	$5,3 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-2}$	0,22	$5,3 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-2}$	0,22
tal Atmf ^a												
N ₂	0,037	0,09	0,09	-	0,003	0,003	-	-	-	10^{-4}	10^{-3}	0,025
"	0,006	0,008	0,04	-	0,02	0,09	0,001	0,01	0,27	-	-	-
"	-	-	-	-	0,08	0,38	10^{-5}	0,02	0,08	-	-	-
"	-	-	0,38	0,03	0,11	0,50	0,05	0,99	4,5	2,0	1,2	-
aire	0,002	0,09	0,11	0,01	0,05	0,11	0,05	0,66	-	-	-	-
"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
"	0,07	0,07	-	-	-	-	0,14	0,13	-	-	-	-
"	-	-	-	-	-	-	10^{-4}	0,002	0,08	-	0,05	0,47
"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
"	-	-	1,2	0,62	0,59	0,59	5,0	19	93	9,3	75	360

Al examinar los valores de k_p que para la reacción en ausencia de aire aparecen en la tabla XXII puede establecerse el siguiente orden de reactividades:

$$\text{Fe} < \text{Ni} < \text{Sn} < \text{Pb} \quad [45]$$

que siguen la misma secuencia que sus números atómicos y mantienen un orden lógico con respecto a los grupos hechos en párrafos anteriores, así como con el orden que guardan los valores de las energías libres correspondientes y justamente en orden inverso al de los potenciales electroquímicos y de la conductividad de los metales (a). Por otro lado se ajusta bien a lo predicho en cuanto a posibilidad de epitaxialidad del PbS sobre el metal y razonablemente a los valores para la conductividad de los sulfuros.

En la misma tabla XXII al comparar los valores de k_d para los distintos metales, también en ausencia de aire se puede estimar la siguiente secuencia de reactividades:

$$\text{Fe} < \text{Sn} < \text{Ni} < \text{Pb} \quad [46]$$

pudiendo verse dos alteraciones con respecto a [45]. En primer lugar, de orden entre el Sn y el Ni y en segundo, en magnitud de las diferencias. Sin embargo, si observamos la tabla veremos que en la columna de 90°C no figuran valores para Ni y Sn. Ello es debido a que a esta temperatura el paso determinante de la formación de sulfuro es la propia reacción mientras que el término debido a la difusión (Δ^2/k_d) ha desaparecido, lo cual implica valores muy altos en ambos casos para k_d .

(a) Este hecho quizás pudiera estar relacionado con que una mayor facilidad para la formación de las capas de óxido iniciales sobre el metal ocasionaría su "ennoblecimiento", revirtiéndose así el efecto relativo de la ordenación de los valores.

Debido a esto la secuencia [46] debería escribirse únicamente



remitiendo a la [45] para las reactividades del Sn y del Ni.

Si examinamos ahora, en la misma tabla XVIII, los valores de k_r para los distintos metales en presencia de aire y tenemos en cuenta que en estas condiciones el níquel no reacciona, podemos estimar el siguiente orden de reactividad



en que podemos observar que el oxígeno del aire inhibe la reacción del níquel y no altera el orden Fe, Pb. En estos casos hay que tener en consideración la naturaleza de los óxidos que se forman y el propio mecanismo de oxidación de la tiourea. Por un lado el NiO es de naturaleza compacta como se deduce de una relación de volúmenes igual a - 1,7 (Tabla I) y además muy insoluble en el agua por lo que hay que descartar el mecanismo de oxidación de azufre de la tiourea a pH 7,4 [19]. Las energías libres de formación del óxido (50,6) y del sulfuro (17,5) dan total preferencia al primero, así como las relaciones de epitaxia (Tabla I). El mecanismo de isomerización de la tiourea [21] dando como grupo reactivo el SH^- necesita de metal libre para actuar y al ser así únicamente quedaría como posible el del intercambio entre el oxígeno disuelto y el azufre de la tiourea, siendo en todo caso el único aspecto favorable frente al resto de las dificultades.

En el caso de k_d en presencia de aire el orden de reactividades podría ser de la siguiente forma



y al considerar que se trate de la velocidad de difusión, en cuanto al Ni

hay que añadir que la conductividad del óxido a las temperaturas de nuestros estudios (80°C) es muy baja ($\sim 10^{-10}$) por lo que realmente éste actúa de aislador. En el otro extremo el PbS posee una conductividad alta ($\sim 10^3$) lo que justifica su posición. El sulfuro de hierro a temperaturas más altas también tiene una gran conductividad ($2,6 \times 10^3$), mientras que el sulfuro de estano a 60°C tiene $\chi = 10^{-4}$, no poseyéndose información sobre el sulfuro cuproso. Por todo lo dicho parece que los datos de conductividad justifican bastante bien el orden de la constante de difusión k_d para cada metal considerado en [49].

TABLA XXXIII

Reactividad "actual" y "potencial". Cinéticas de reacción

Metales	Leyes cinéticas observadas	
	En ausencia de aire	En presencia de aire
Fe	Logarítmica (inversa)	Cuadrática \rightarrow lineal
Ni	Cuadrática \rightarrow lineal	No reacciona
Cu	Adsorción	Cuadrática
Sn	Parabólica \rightarrow lineal	Parabólica
Pt	Adsorción	Logarítmica (inversa)
Pb	Parab. \rightarrow cuadr. \rightarrow lineal	Parabólica \rightarrow Cuadrática

En la tabla XXXIII se pasa revista a las ecuaciones cinéticas observadas con los metales considerados, tanto en ausencia como en presencia de aire y cuyas expresiones matemáticas se incluyen en la Introducción

de esta Memoria y en los diferentes Capítulos.

En una primera observación de los resultados consignados en la tabla puede apreciarse la influencia del aire en la reactividad de los metales. En los tres primeros la presencia de aire es decisiva aunque no del mismo sentido. El hierro que en ausencia de aire reacciona según una ley logarítmica característica de espesores muy pequeños, casi del orden de la adsorción, pasa a presentar una cinética de cuadrática a lineal representativa de un crecimiento de la película de reacción proporcional al tiempo. En el mismo sentido se comporta el cobre, que pasa de adsorción a una ley cuadrática, precursora de lineal. Por el contrario el níquel en ausencia de aire, se comporta frente a la tiourea como un metal muy reactivo no sólo "actual" sino "potencialmente", mientras que en presencia de aire no reacciona.

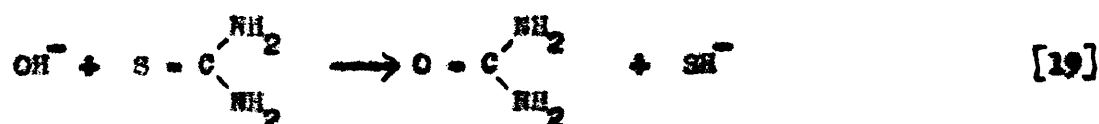
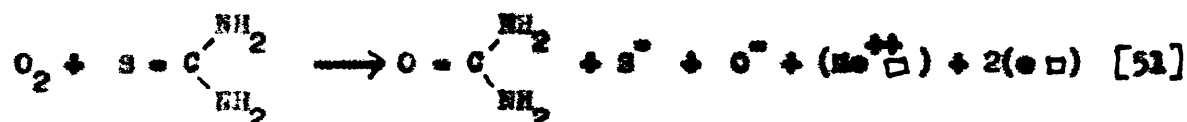
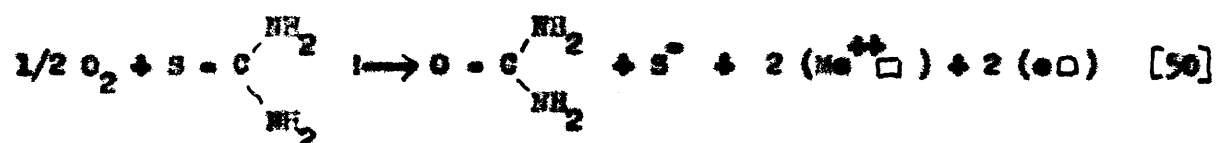
En contraste con este grupo del Fe, Ni, y Cu, el otro grupo formado por el Sn, Pt y Pb sólo presenta variaciones ligeras ante la presencia de aire.

La posible interpretación del distinto comportamiento presentado por ambos grupos de metales pudiera enfocarse teniendo en cuenta, bien las modificaciones ocasionadas por la presencia de oxígeno tanto en las interfaces interna y externa, como en la película formada y/o el diferente mecanismo de la escisión de las moléculas de tiourea a consecuencia de la misma.

Lo primero lleva implícito a su vez el cambio en la actividad superficial del metal, las modificaciones de la conductividad eléctrica y composición de la capa y el cambio en la naturaleza de la interfase externa que puede tener influencia en la segunda parte considerada. Esta, a su vez, implica los mecanismos posibles de escisión, la oportunidad de

que se reúnen las condiciones para que tenga lugar uno o varios de ellos y la facilidad relativa de los mismos.

En este sentido podemos reconsiderar las condiciones para que se presente cada uno de los mecanismos: a) Disoluciones de reacción que contienen oxígeno y cuyo pH es superior a 7,4; b) Disoluciones que contienen oxígeno y con pH inferior a 7,4; c) Disoluciones en ausencia de oxígeno con pH superior a 7,4 y d) Disoluciones en ausencia de oxígeno y pH inferior a 7,4.



En las condiciones descritas en a) es posible cualquiera de los cuatro mecanismos de oxidación. En las condiciones de b) son posibles las reacciones [50][51] y [21], mientras que en el caso c) son factibles [19] y [21], requiriéndose que el óxido del metal correspondiente sea soluble y que el hidróxido formado esté ionizado lo suficiente para que se alcance el pH requerido (9). Finalmente, en las condiciones d) parece que sólo es posible un mecanismo de sulfatación por intermedio de la isomerización [21].

Teniendo presente lo anterior discutiremos los resultados de la table XXXIII para cada uno de los metales. El hierro en ausencia de aire reacciona excesivamente según una ley logarítmica inversa. A 2 ° C

presenta mayor reactividad que a 90°C, y a 60°C los resultados están muy diseminados. Como vimos anteriormente (109), a bajas temperaturas (25° - 60°C) en ausencia de aire el hierro da lugar a $\text{Fe}(\text{OH})_2$. A temperaturas un poco más elevadas (60°-300°C) es cada vez mayor la formación de Fe_3O_4 , mientras se va anulando la de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Según ello, parece justificada la mayor reactividad de este metal a 2°C, la irreproducibilidad de resultados a 60°C y la escasa reactividad en general, ya que la velocidad de formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en estas condiciones es lenta y sólo se alcanza pH 7,0 en las proximidades de las muestras.

Por el contrario, en presencia de aire la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es rápida, pudiendo alcanzarse pH del orden de 9,4 con lo que el mecanismo [19] puede tener lugar fácilmente. De ambas cosas puede deducirse que en el caso del hierro, rige el mismo mecanismo tanto en ausencia como en presencia de aire, pero que el oxígeno del mismo motiva el aumento de reactividad al cambiar de condiciones.

En el caso del níquel en ausencia de aire hay una reactividad considerable, tanto "actual" como "potencial", mientras que en presencia del mismo no hay reacción. El óxido de níquel es muy poco soluble por lo que el mecanismo [19] ha de ser descartado y el [21] tiene todas las posibilidades de ser el efectivo si consideramos que la tiourea actúa como un mercaptano, pudiéndose así adoptar un mecanismo del tipo propuesto por Saleh y cols (119) y Arizmendi y Martínez-Vilche en un trabajo reciente (118). La presencia de aire, en este caso, determina la formación de una capa muy compacta de NiO que aísla la tiourea del metal por lo que queda impedida la reacción.

El caso del cobre obedece a una de las dos expresiones [50]

6 [51] como fué puesto de manifiesto en trabajos de Llopis y cols (1) (10) y en la Introducción de esta Memoria.

En cuanto al Sn y Pb las diferencias de reactividad son inicialmente ligeras al cambiar las condiciones, por lo que puede suponerse que con el primero pueden tener lugar simultáneamente varios mecanismos de escisión de la tiourea y ser el cambio en composición de la película de reacción el paso determinante del proceso en conjunto, pudiendo suponerse que la presencia de óxido en la película formada sobre el Sn dificulta la reacción, ya que su conductividad (Tabla II) es muy pequeña comparada con la del sulfuro (si se tiene en cuenta la variación de K con la temperatura). La situación es análoga en el caso del plomo; mientras que con el platino no pueden hacerse interpretaciones a causa del escaso número de experimentos efectuados y de la pequeña reactividad deducida de los mismos.

TABLA XXXIV

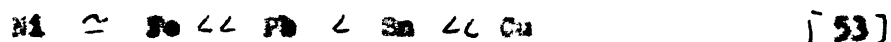
Reactividad "potencial". Efecto de la temperatura

Metales	Energías de activación			
	En ausencia de aire		En presencia de aire	
	ΔH_T^\ddagger	ΔH_d^\ddagger	ΔH_T^\ddagger	ΔH_d^\ddagger
Fe	-	-	≈ 0	-
Ni	7,4	-	-	-
Cu	-	-	7	21
Sn	3,4	47	-	16
Pb	3,4	18	-	8,9

Se trata en este caso de indicar como influiría un posible incremento de temperatura en la reactividad de los metales considerados tanto en ausencia como en presencia de aire. En el primer de los casos existiría un incremento de reactividad en el sentido



mientras que en presencia de aire la secuencia correspondiente sería



Al comparar el orden en que aparecen los metales en [52] y [53] destaca en primer lugar la alteración de orden en la reactividad "potencial" del níquel, que ya se puso de manifiesto e intentó justificar en páginas anteriores. La situación resulta análoga pero de sentido inverso en el caso del cobre, que pasa de estar en el último puesto al primero en posible reactividad con el aumento de temperatura. Este hecho puede estar relacionado con el cambio en estequiometría observado con el sulfuro de cobre en otros trabajos efectuados en este Laboratorio (120) (121) (122) en que pudo apreciarse la aparición de un depósito poroso de CuS sobre la película coherente previamente formada de Cu_2S . El resto de los metales conserva aproximadamente su posición en el orden de reactividades.

TABLA XXIV

Reactividad "potencial". Efecto de la concentración

Metales	Influencia de la concentración			
	En ausencia de aire		En presencia de aire	
	$k_F - C$	$k_d - C$	$k_F - C$	$k_d - C$
Fe	saturación	$0,34 C^{1,8}$	asintótica	-
Bi	sigmoide	$4 C^{1,8}$	nula	nula
Cu	-	-	inhib-asint	inhib-asint.
Sn	$1,7 C$	$7,4 C^3$	-	$5,0 \times 10^{-10} C^2 e^{-\frac{16000}{RT}}$
Pb	$2,6 C$	$1,7 \times 10^4 C^3$	independi.	$3,2 \times 10^8 C e^{-\frac{8200}{RT}}$

El examen de la tabla XXIV muestra en primer lugar que tanto en ausencia como en presencia de aire el aumento de concentración no influye en la velocidad de reacción en las interfaces, excepto en el caso del estaño y del plomo en ausencia de oxígeno y aún así sólo proporcionalmente a aquella. Este último hecho pudiera implicar la existencia de un mecanismo mixto de transporte de cationes hacia la interfase externa y de aniones hacia el metal, lo cual puede apoyarse en el hecho de que, (como puede verse al comparar los datos de las Tablas I y IV) sólo en el caso del plomo y del estaño los volúmenes atómicos de los metales son ligeramente mayores que el del azufre, no existiendo por tanto razones de este tipo que se opongan al transporte de azufre hacia el interior.

Por el contrario, en la mayor parte de los casos, especialmente en ausencia de aire, existe una fuerte dependencia de la concentración en la velocidad de reacción determinada por la difusión de material a

través de la película formada. Esta dependencia es del mismo orden para el hierro y níquel por un lado y para el estaño y plomo por otro. Por todo ello es posible establecer una secuencia de reactividad "potencial" con el incremento de la concentración, que en ausencia de aire será



y en su presencia



en que sólo hay alteraciones relativas entre las parejas (Fe, Ni) y (Pb, Sn) lo que pueda indicar una menor importancia de la concentración en la reactividad desde el punto de vista "potencial", mientras posea un gran interés en cuanto a los extremos indicados al principio de esta Discusión relativos a la posición de los metales en la tabla periódica y en cuanto a los mecanismos por los que tiene lugar el proceso en cada uno de los grupos de metales estudiados.

Una explicación posible para la fuerte dependencia de la concentración en la velocidad de reacción encontrada por nosotros en varias ocasiones, pudiera ser la presencia de agua ya que por tratarse de fenómenos cuyo mecanismo implica el pase de iones y electrones a través de la película que se va formando, aquella constituye un medio especialmente apto para el transporte dadas sus propiedades conductoras. Esta hipótesis parece tener aún más posibilidades de certeza en aquellos casos en que el comienzo del ataque tiene lugar por picado debido a la formación de pilas locales en la superficie del metal.

CONCLUSIONES

1. La tiourea en disolución acuosa reacciona con el plomo, el estano y el hierro, para dar lugar a películas de PbS, SnS y FeS de espesor determinado por las condiciones de temperatura, concentración y presencia de oxígeno.
2. Los resultados de las reacciones estudiadas se ajustan a leyes cinéticas sencillas, que se presentan sin alteración de orden - según una secuencia fija en concordancia con los incrementos de temperatura y concentración.
3. La interpretación de los fenómenos estudiados puede hacerse en general mediante el uso de la ecuación $\frac{\Delta^2}{k_d} + \frac{\Delta}{k_r} = t$ cuyo primer término (Δ^2/k_d) da cuenta de la difusión de materia a través de la película de reacción y el segundo (Δ/k_r) de la propia reacción que tiene lugar en una de las interfaces interna o externa, siendo Δ el peso del depósito formado expresado en μg de S/cm², k_d y k_r las correspondientes constantes de velocidad expresadas respectivamente en $\mu g^2 cm^{-4} min^{-1}$ y $\mu g cm^{-2} min^{-1}$ y t el tiempo, en minutos.
4. La influencia del oxígeno presente en las disoluciones de tiourea se manifiesta en el caso del plomo por un aumento notable de la velocidad de reacción; en el caso del estano por una ligera dismi-

nución en la misma y condiciona la reacción con el hierro que resulta inhibida en su ausencia.

5. El incremento de la temperatura origina aumento en la velocidad de la reacción en ausencia de aire con el plomo y el estano, - obteniéndose para las respectivas energías aparentes de activación los valores $\Delta H_a^\ddagger = 18 \text{ Kcal/mol}$, $\Delta H_s^\ddagger = 3,4 \text{ Kcal/mol}$ y - $\Delta H_a^\ddagger = 47 \text{ Kcal/mol}$, $\Delta H_s^\ddagger = 3,4 \text{ Kcal/mol}$.
6. En presencia de aire la influencia de la temperatura se manifiesta también en un aumento de la velocidad de reacción, que con el plomo y el estano viene regida por la difusión, siendo las energías - aparentes de activación $\Delta H_a^\ddagger = 8,9 \text{ Kcal/mol}$ y $\Delta H_s^\ddagger = 16 \text{ Kcal/mol}$ respectivamente. En el caso del hierro la velocidad de reacción es independiente de la temperatura.
7. En comparación con la reacción del azufre en fase vapor o fundido o de sus compuestos gaseosos, el agua como disolvente en el caso de la tiourea actúa favoreciendo la velocidad de reacción por lo que la secuencia de cinéticas antes aludidas se desplaza en - nuestro caso hacia valores más bajos de la temperatura y concentración.
8. La ausencia o presencia del oxígeno del aire en las soluciones determina el mecanismo por el que tiene lugar la oxidación del azufre

de la molécula de tiourea, lo cual a su vez influye en la velocidad de reacción. En presencia de aire, la solubilidad del óxido formado y la ionización del hidróxido correspondiente, condicionan uno de los mecanismos posibles, mientras que en ausencia de aire la presencia de metal libre hace factible el único mecanismo de que parece disponerse en estas condiciones. En caso contrario la reacción quedaría inhibida.

9. El examen microscópico de los depósitos formados por la reacción permite distinguir la contribución al mismo procedente de la sulfuración de aquella que procede de la oxidación, así como relacionar el tipo de película con la ley cinética observada.
10. La reacción de las disoluciones de tiourea con el plomo depende para cada temperatura del oxígeno disuelto, habiéndose obtenido un diagrama que explica las aparentes anomalías en la cinética de reacción en tales condiciones.
11. La dependencia de la concentración en la velocidad de la reacción con plomo y estaño en ausencia de aire es lineal para la reacción en las interfaces y cúbica para la difusión de material, mientras que para el hierro y el níquel se encuentra una relación proporcional a $C^{1,8}$.
12. En presencia de aire la concentración no influye en la velocidad de la reacción en las interfaces, mientras que para la difusión

se ha llegado a dos expresiones generales que para el Sn y el Pb respectivamente dan cuenta en conjunto de las influencias de la concentración y temperatura:

$$k_d = 5,0 \times 10^{10} \text{ c}^2 \quad e^{-\frac{16000}{RT}} \quad y$$

$$k_d = 3,2 \times 10^8 \text{ c} \quad e^{-\frac{8500}{RT}}$$

13. Ha sido posible explicar las diferencias de comportamiento de los metales estudiados haciendo uso de los valores de la energía - libre de superficie de los correspondientes sulfuros, de las relaciones volumen molar/volumen atómico, del carácter semiconductor de los mismos y de la relación de los radios atómicos del metal y del azufre.
14. Se han establecido correlaciones de tipo cualitativo entre la posición de seis metales (Fe, Ni, Cu, Sn, Pt y Pb) en la Tabla Periódica y el comportamiento de los mismos en su reacción con la tiourea, habiéndose puesto bien de manifiesto las diferencias entre los grupos formados por el Fe, Ni, y Cu y por Sn y Pb y las analogías dentro de cada grupo.
15. El conocimiento de los valores de la conductividad eléctrica de los sulfuros y los óxidos correspondientes y su variación con la temperatura, así como del tipo de semiconductor a que pertenece cada uno, ha permitido explicar varios de los mecanismos de reacción con los metales estudiados.

16. Finalmente, a pesar de lo complicado de este tipo de estudios por las muchas variables a tener en cuenta, es posible llegar a resultados concretos y a hipótesis sobre los mecanismos, que - permitirán merced a una mayor disponibilidad de resultados irse confirmando paulatinamente.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. Llopis, J.M. Gamboa y L. Arismendi, Proc. CITCE 2, 448 (1957)
- (2) K. Fischbeck, Z.anorg. Chem. 154, 261 (1926)
- (3) G. Tammann y E. Koester, Z. anorg. Chem. 123, 196 (1922)
- (4) G. Tammann y H. Bredemeyer, Z. anorg. Chem. 136, 352 (1924)
- (5) K. Fischbeck, Z. Elektrochem, 37, 593 (1931)
- (6) J. Bardeen, W.H. Brattain y W. Shockley, J.chem.Phys. 14, 714 (1946)
- (7) K. Fischbeck y O. Dorner, Z. anorg. Chem. 181, 372 (1929)
- (8) F.S. Stone, "Chemistry of the Solid State" p.20, Ed S.F. Garner, Butterworths, London (1955)
- (9) F.H.R. Shaw y D.C. Walker, J.Amer. Chem. Soc. 78, 5769, (1956)
- (10) J. Llopis, J.M. Gamboa, L. Arismendi y F. Alonso, J. Electrochem. Soc. 109, 368 (1962)
- (11) J. Llopis, J.M. Gamboa y L. Arismendi, An. Real Soc. Españ. Fis. y Quim. 568, 499 (1960)
- (12) J. Llopis, J.M. Gamboa, L. Arismendi y F. Alonso, An. Real. Soc. Españ. Fis. y Quim. 583, 449 (1962)
- (13) H. Cabrera y H.F. Mott, Rep. prog. Phys. 12, 163 (1949)
- (14) J. Édouard, "L'oxydation des métaux" p.20, Gauthier-Villars Editeur, Paris (1964)
- (15) W. Deksyner, An. Real Soc. Españ. Fis. y Quim. 612, 43 (1965)
- (16) H. Fischer, "Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen" Springer. Berlin (1954)
- (17) "Metal surfaces" American Society for Metals, Metals Park. Ohio (1963)

- (18) J. Bénard, loc. cit. p.136.
- (19) O. Kubaschewski y E.E. Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys" p.55 Butterworths. London (1962).
- (20) L. Arizmendi, An. Real Soc. Fis. y Quim. 61B, 419 (1965)
- (21) W. Delaeyer, loc. cit. p.43.
- (22) F.P. Bowden, An. Real Soc. Espan. Fis. y Quim. 61B, 13 (1965)
- (23) "AB Metal Digest", V.10, No.1.p.9.
- (24) D.E. Mansley y E.J. McG. Tugart, "The Electrolytic Polishing of Metals in Research and Industry", Physical Metallurgy Report No.7, Council for Scientific and Industrial Research. Melbourne (1948)
- (25) T.P. Hoar y J.A.S. Howat, Nature 165, 64 (1950)
- (26) U.R. Evans, "The Corrosion and Oxidation of Metals" p.252, E.Arnold London (1961)
- (27) E.H. Behrnt, "Vacuum Microbalance Techniques" V.3. Plenum Press, New York (1963)
- (28) L. Arizmendi. loc. cit. p.419.
- (29) J. Bénard, loc.cit.pgs. 128. 134.
- (30) J. Llopis, E.M. Gombos, L. Arizmendi y J.A. Gómez-Miñana. An. Real Soc. Espan. Fis. y Quim. 58B, 437 (1962)
- (31) J. Llopis; J.M. Gombos, L. Arizmendi, F. Alonso y J.A. Gómez-Miñana Corros. Sci. 4, 27 (1964)
- (32) J. Llopis, J.M. Gombos, L. Arizmendi, F. Alonso y J.A. Gómez-Miñana, An. Real Soc. Espan. Fis. y Quim. 61B, 383 (1965)
- (33) U.R. Evans, loc. cit. p. 748.
- (34) O. Kubaschewski y E.E. Hopkins, loc. cit. p.35.
- (35) E. Bauffe, Proc. Inter. Symp. React. of Solids, 2, 823 (1954)

- (36) H. Cabrera, *Phil. Mag.* 40 VII, 175 (1949).
- (37) C. Wagner, *Z. phys. Chem.* B21, 25 (1933).
- (38) M. T. Roberts, *Quarterly Reviews* 16, 71 (1962)
- (39) H. Cabrera, *J. Chim. Phys.* 53, 675 (1956)
- (40) U. R. Evans, *Rev. Pure Appl. Chem.* 5, 1 (1955).
- (41) U. R. Evans, *Trans. Faraday Soc.* 41, 365 (1945)
- (42) J. Llopis, L. Arismendi, J.M. Gamboa, V. Martinez-Vilche y P. Pérez-Fernandes, *Correa. Sci.* 3, 319 (1965)
- (43) O. Kubaschewski y B.E. Hopkins, loc. cit. p.37.
- (44) H.E. Pilling y R.E. Redworth, *J. Inst. Met.* 29, 529 (1923)
- (45) J. Bénard, loc. cit. p. 425
- (46) K. Hückel, "Química Estructural Inorgánica" Ed. Reverté. Barcelona (1953)
- (47) R.H. Sargent "Table of Periodic Properties of the Elements" Chicago (1962)
- (48) Linus Pauling "The Nature of the Chemical Bond" p.50 y 514. Cornell University Press. Ithaca, New York (1960).
- (49) O. Kubaschewski y B.E. Hopkins, loc. cit. p.8 y sigs.
- (50) Linus Pauling, loc. cit. p.249.
- (51) T.L. Cottrell, "The Strengths of Chemical Bonds" p.284, Butterworths, London (1954).
- (52) O. Kubaschewski y B.E. Hopkins, loc. cit. p.15.
- (53) L. Schottky, *Z. phys. Chem.* 29B, 335 (1935)
- (54) H.E. Baumback, H. Dünwald y C. Wagner, *Z. phys. Chem.* (B) 22, 226 (1933).
- (55) O. Kubaschewski y B.E. Hopkins, loc. cit. p.2.
- (56) "Critical Tables" p.153, Mc Graw-Hill, New York (1929).

- (57) Landolt-Börnstein "Zahlenwerte und Funktionen" Parte G, Springer-Verlag Berlin 1960)
- (58) Ch. D. Hodgman Ed. "Handbook of Chemistry and Physics", Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland, Ohio (1954).
- (59) J. Bénard, loc. cit. p. 275.
- (60) T.L. Cottrell, loc. cit. p. 272.
- (61) W.J. Moore, "Physical Chemistry" p. 691, Longmans, London (1963).
- (62) Linus Pauling, loc. cit. p. 224, 189.
- (63) E.L. Schmeling, Werkstoffen u. Korrosion, 2, 529 (1958)
- (64) E.L. Schmeling, Korrosion, 12, 83 (1960).
- (65) J. Bruce Wagner, J. Chem. Phys., 38, 1368 (1963)
- (66) V.A. Prin, Fiz. Metal i Metalloved., Akad Nauk S.S.S.R., 2, 195 (1960)
- (67) O. Fubaschewski y B.E. Hopking, loc. cit. p.260.
- (68) D.F. Aylmore, E.J. Gregg y F.B. Jepson, J. Electrochem. Soc. 106, 1010 (1959)
- (69) H. Hump, J. Soc. Chem. Ind. 32, 771, 811, 847 (1913)
- (70) P. Delahay, M. Pourbaix y P. van Rysselberghe, J. Electrochem. Soc., 98, 57 (1951)
- (71) L. Arismendi, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Madrid (1956)
- (72) A.J. McG. Torgart, "The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals" pgs 45, 60, Pergamon Press, London (1956).
- (73) J. Llopis, J.M. Gamboa y L. Arismendi, Electrochim. Acta 3, 75 (1960)
- (74) J. Llopis, J.M. Gamboa, L. Arismendi y J.A. Gómez-Miñana, Technical Report, 61 (052)-523, Aeronautical System Division, USAF (1963) p.16.
- (75) L. Yaffe y K.W. Justus, J. Chem. Soc., 5341 (1949)
- (76) H.A. Rumsdand and T.E. Zinkins, Kristallografiya, 6, 56 (1961)

- (77) G. Schikorr, *Korrosion u. Metallschutz*, 16, 181, (1940)
- (78) J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Longmans, VII, 300 (1952) London.
- (79) N.L. Pokrovskii, N.F. Evlanova y V.V. Kirichenko, *Fiz. Metal i Metalloved.* 14, 564 (1962) (Cf.C.A. 1963-2879g).
- (80) H.L. Caswell y Y. Budo, *J. Appl. Phys.* 35, 644 (1964)
- (81) J.S. Anderson, *Faraday Soc. Disc.* 4, 163 (1948)
- (82) G.E. Moh, *Carnegie Inst. Washington Year Book*, 1962, 197 (Cf. C.A. 1964-9968a).
- (83) O. Kubaschewski y B.E. Hopkins, *loc. cit.* p. 259.
- (84) W.E. Boggs, R.H. Kachik y G.E. Pellissier, *J. Electrochem. Soc.* 108, 6, (1961).
- (85) W.E. Boggs, P.S. Trosse y G.E. Pellissier, *J. Electrochem. Soc.* 108, 13 (1961).
- (86) W.E. Boggs, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 124 (1961)
- (87) W.E. Boggs, R.H. Kachik y G.E. Pellissier, *J. Electrochem. Soc.* 111, 636, (1964).
- (88) W.J. McG. Tagart, *loc. cit.* p.64.
- (89) J. S. Anderson y M.C. Morton, *Proc. Roy. Soc.* 184, 83 (1945)
- (90) M.C. Morton, *Trans. Faraday Soc.* 43, 194 (1947)
- (91) L. Cavallaro, L. Felloni, G. Trabacelli y F. Pulidori, *Electrochem. Acta* 9, 485 (1964)
- (92) L. Cavallaro, L. Felloni y G. Trabacelli, *Compt. Rend. Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion. Ferrara. Italia* p.111 (1960)
- (93) R.P. de Mara, *J. Electrochem. Soc.* 108, 779 (1961)
- (94) K. Hauffe y A. Rahmel, *Z. phys. Chem.* 199, 152 (1952)
- (95) H. Pfeiffer y B. Ilachner, *Z. Elektrochem.* 60, 424 (1956)

- (96) R.A. Meussener y C.E. Birchenall, Corrosion, 13, 6774 (1957)
- (97) A. Bruckman y J. Romanaki, Corros. Sci., 5, 185 (1965)
- (98) A. Draznicks, Ind. Eng. Chem., 43, 2897 (1951)
- (99) A. Draznicks, J. Electrochem. Soc. 102, 435 (1955).
- (100) R.R. Campbell, L. Grunberg y H.M. Scott, Nature, 187, 588 (1960)
- (101) A. Draznicks and C.H. Samans, J. Electrochem. Soc. 105, 183 (1958)
- (102) M. Toyoguchi, T. Takai y M. Kato, Bull. Japan Pet. Inst. 2, 50 (1960)
- (103) A.A. Paladin, A.I. Kukina y B.A. Malkhova, Zh. fiz. Khim. 34, 2030 (1960)
- (104) J. M. Saleh, M.W. Roberts y C. Kemball, Trans. Faraday Soc. 58, 1642 (1962).
- (105) D. Gilroy y J.E.O. Mayne, Corros. Sci. 5, 55 (1965)
- (106) P.E. Sewall y M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 111, 501 (1964)
- (107) E.J. Cauce, K.R. Hubb y M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 108, 829 (1961)
- (108) D. Caplan y M. Cohen, Corros. Sci. 3, 139 (1963)
- (109) V.J. Linneman, J. Electrochem. Soc. 105, 322 (1958)
- (110) J. Kruger, J. Electrochem. Soc. 106, 736 (1959)
- (111) M. B. Strauss y M.C. Bloom, J. Electrochem. Soc. 107, 73 (1960)
- (112) J. Coriou, L. Grall, M. Pelras y A. Perez, Corros. et Attecorros, 12 358 (1964).
- (113) M. Serra y S. Feliú, Rev. Inst. Hierro y Acero, 6, 249 (1953)
- (114) M. Serra y S. Feliú, Rev. Inst. Hierro y Acero, 2, No especial, Mayo 614 (1956)
- (115) G. Tammann y W. Köster, Z. Anorg. Chem. 121, 196 (1922)
- (116) J.D. McKinley y K.T. Shuler, J. Chem. Phys. 28, 1207 (1958)
- (117) R.K. Hart, Proc. Roy. Soc., 23A, 68 (1956)
- (118) L. Arimendi y V. Martinez-Vilche, pendiente de publicación.

- (119) J. M. Saleh, M. W. Roberts y C. Kemball, Trans. Faraday Soc. 58
1642 (1962)
- (120) J. Llopis, J.M. Gamboa y L. Arismendi, Electrochim. Acta, 1, 39
(1959)
- (121) G. Valensi, C.R. Acad. Sci. Paris 201, 1252 (1936)
- (122) G. Valensi, Int. Conf. Surf. Reac. 156, (1948).

Indice de figuras y fotografias

Figura	Página	Figura	Página	Figura	Página
1	... 21	29	... 66	57	... 122
2	... 28	30	... 76	58	... 124
3	... 28	31	... 78	59	... 125
4	... 31	32	... 78	60	... 125
5	... 33	33	... 79	61	... 127
6	... 33	34	... 81	62	... 127
7	... 35	35	... 81	63	... 129
8	... 35	36	... 82	64	... 141
9	... 37	37	... 82	65	... 141
10	... 37	38	... 84	66	... 143
11	... 38	39	... 84	67	... 143
12	... 38	40	... 85	68 148
13	... 39	41	... 85		
14	... 39	42	... 87		
15	... 41	43	... 87		
16	... 41	44	... 92		
17	... 42	45	... 96		
18	... 48	46	... 98		
19	... 48	47	... 98		
20	... 53	48	... 100		
21	... 55	49	... 103		
22	... 58	50	... 103		
23	... 60	51	... 105		
24	... 60	52	... 115		
25	... 62	53	... 118		
26	... 62	54	... 118		
27	... 64	55	... 121		
28	... 66	56	... 122		

Fotografia

1	... 42
2	... 44
3	... 44
4	... 89
5	... 89
6	... 90
7	... 131
8	... 131
9	... 132

Indice de tablas

Tabla	Página	Tabla	Página	Tabla	Página
I	10	XIII	59	XXV	106
II	11	XIV	63	XXVI	114
III ...	13	XV	63	XXVII ...	126
IV	14	XVI	67	XXVIII ...	128
V	22	XVII	75	XXIX	128
VI	23	XVIII	88	XX ...	133
VII	30	XIX	91	XXXI	144
VIII ...	45	XX	94	XXXII	152
IX	46	XXI	97	XXXIII ...	155
X	52	XXII	101	XXXIV	159
XI	56	XXIII	102	XXXV	161
XII	59	XXIV	102		

Indice de expresiones

Expresión	Página	Expresión	Página	Expresión	Página
1 ...	2	19 ...	50	37 ...	104
2 ...	3	20 ...	50	38 ...	104
3 ...	4	21 ...	50	39 ...	120
4 ...	6	22 ...	54	40 ...	135
5 ...	7	23 ...	54	41 ...	137
6 ...	7	24 ...	54	42 ...	139
7 ...	7	25 ...	56	43 ...	139
8 ...	8	26 ...	57	44 ...	140
9 ...	8	27 ...	61	45 ...	153
10 ...	25	28 ...	61	46 ...	153
11 ...	25	29 ...	65	47 ...	154
12 ...	25	30 ...	65	48 ...	154
13 ...	25	31 ...	65	49 ...	154
14 ...	25	32 ...	72	50 ...	157
15 ...	25	33 ...	99	51 ...	157
16 ...	29	34 ...	99	52 ...	160
17 ...	29	35 ...	99	53 ...	160
18 ...	47	36 ...	99	54 ...	162
				55 ...	162